

CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

VOLUME 23

SEPTEMBER, 1945

NUMBER 5

— SECTION B —

CHEMICAL SCIENCES

Contents

	Page
The Alkaloids of <i>Sedum acre</i> L.— <i>Léo Marion</i> - - - - -	165
The Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapour— <i>Bruce E. Baker and C. Ouellet</i> - - - - -	167
The Application of 8-Hydroxyquinoline to the Analysis of Aluminium Alloys. Determination of Magnesium in the Presence of Manganese and Nickel— <i>Paul E. Gagnon and Henri Shehyn</i> - - - - -	183
Contribution à l'étude de la 3,3-diphényl-1-indanone et de ses dérivés— <i>Paul-E. Gagnon, L. Gravel, et G.-L. Huot</i> - -	194
Etudes des huiles essentielles tirées des feuilles de quelques conifères du Québec— <i>J. Risi et M. Brûlé</i> - - - - -	199
Les amylases des micro-organismes— <i>Elphège Bois et Jean Savary</i> - - - - -	208
La cristallisation de l'amylose— <i>Elphège Bois et Georges Vallières</i>	214
Cinétique de la réaction de l'ammoniac avec le chlorure d'argent— <i>C. Ouellet</i> - - - - -	217
Analyse polarométrique de l'oxygène dissous avec une micro- électrode de platine— <i>Paul A. Giguère et Louis Laurier</i> - -	223
La synthèse des acides α -aminés par la dégradation de Hof- mann des amides— <i>Roger Gaudry</i> - - - - -	234

NATIONAL RESEARCH COUNCIL
OTTAWA, CANADA

CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

The *Canadian Journal of Research* is issued in six sections, as follows:

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| A. Physical Sciences | D. Zoological Sciences |
| B. Chemical Sciences | E. Medical Sciences |
| C. Botanical Sciences | F. Technology |

For the present, each of these sections is to be issued six times annually, under separate cover, with separate pagination.

The *Canadian Journal of Research* is published by the National Research Council of Canada under authority of the Chairman of the Committee of the Privy Council on Scientific and Industrial Research. The *Canadian Journal of Research* is edited by a joint Editorial Board consisting of members of the National Research Council of Canada and the Royal Society of Canada.

EDITORIAL BOARD

<i>Representing</i> NATIONAL RESEARCH COUNCIL	<i>Representing</i> ROYAL SOCIETY OF CANADA	
DR. R. NEWTON (<i>Chairman</i>) President, University of Alberta, Edmonton.	DR. C. C. COFFIN, Professor of Chemistry, Dalhousie University, Halifax.	Section III
DR. J. B. COLLIP, Director, Research Institute of Endocrinology, McGill University, Montreal.	PROF. J. K. ROBERTSON, Department of Physics, Queen's University, Kingston.	
DR. J. A. GRAY, Professor of Physics, Queen's University, Kingston.	PROF. J. R. DYMOND, Royal Ontario Museum of Zoology, Toronto.	Section V
DR. O. MAASS, Professor of Physical Chemistry, McGill University, Montreal.	DR. C. L. HUSKINS, Professor of Genetics, McGill University, Montreal.	

Ex officio, DR. W. H. COOK, Editor-in-Chief,
Director, Division of Applied Biology,
National Research Laboratories, Ottawa.

EDITORIAL COMMITTEE

Editor-in-Chief,	DR. W. H. COOK
Editor SECTION A,	PROF. J. K. ROBERTSON
Editor SECTION B,	DR. C. C. COFFIN
Editor SECTION C,	DR. C. L. HUSKINS
Editor SECTION D,	PROF. J. R. DYMOND
Editor SECTION E,	DR. J. B. COLLIP
Editor SECTION F,	DR. E. L. HARRINGTON

Manuscripts should be addressed:

Editor-in-Chief,
Canadian Journal of Research,
National Research Council, Ottawa, Canada.

Canadian Journal of Research

Issued by THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA

VOL. 23, SEC. B.

SEPTEMBER, 1945

NUMBER 5

THE ALKALOIDS OF *SEDUM ACRE* L.¹

By LÉO MARION²

Abstract

Two alkaloids have been isolated from *Sedum acre* L. (Crassulaceae). One is the previously reported sedamine and the other is nicotine, the occurrence of which in this plant is now reported for the first time.

The occurrence of an alkaloid in *Sedum acre* L. (Crassulaceae) was definitely established by Kolesnikov and Shvartsman (3) who isolated from it a base melting at 86° to 87°C. which they named sedamine and to which they assigned the obviously incorrect formula $C_{17}H_{24}O_2N$.

The plant has now been reinvestigated and found to contain a base melting at 89° C.* which seems to be identical with that reported by the Russian authors. It is, therefore, proposed to retain the name sedamine for this alkaloid although the analytical figures agree best with the formula $C_{14}H_{21}ON \cdot 1/3H_2O$. A liquid alkaloid was also found which was identified through its dipicrate as nicotine. The presence of nicotine in this plant further increases the number of plants from widely diverging families in which this alkaloid has been found (1, 2).

Experimental

Sedum acre L. was collected along roadsides in the neighbourhood of Ottawa. The dried and ground whole plant (wt., 9.3 kilos) was extracted with methanol and the solvent distilled from the extract. Water was added to the residue and sufficient hydrochloric acid to insure acidity to Congo. The mixture was heated on the steam-bath for 24 hr., cooled, and filtered. The insoluble cake was again heated with dilute hydrochloric acid, and the mixture cooled and filtered. The combined filtrate was filtered through charcoal, extracted repeatedly with ether, basified with ammonia, and extracted with chloroform. Removal of chloroform from this last extract left the crude base as a dark thick gum, which was redissolved in dilute hydrochloric acid. The solution was filtered through charcoal and extracted with ether. It was basified and extracted again, exhaustively, with ether. This last extract was washed with

¹ Manuscript received April 2, 1945.

Contribution from the Division of Chemistry, National Research Laboratories, Ottawa, Canada. Issued as N.R.C. No. 1312.

² Chemist.

* All melting points determined by the author are corrected.

water, dried over sodium hydroxide, and distilled on the steam-bath to remove the solvent. There remained an oily base weighing 8 gm.

The crude base thus obtained was fractionated *in vacuo*. It yielded: fraction I, a light, colourless oil, b.p. 85° to 95° C. (1.5 mm.); fraction II, a thicker oil, b.p. 120° to 130° C. (1.5 mm.); fraction III, a yellowish oil, b.p. 130° to 150° C. (1.5 mm.), and an undistilled residue about equal in weight to the sum of the three fractions.

Isolation of Nicotine

Fraction I was redistilled twice *in vacuo* and obtained as a colourless oil, b.p. 70° to 75° C. (1.5 mm.), wt., 29 mgm. It was converted to a picrate in methanolic solution and the picrate recrystallized from boiling methanol. It melted at 226° C. and admixture with an authentic specimen of nicotine dipicrate failed to depress the melting point.

Isolation of Sedamine

Fraction II was boiled with petroleum ether, the solution decanted from a little insoluble material, and allowed to cool and stand. After some days a base had separated as small, colourless prisms, which, after two recrystallizations from petroleum ether, melted at 89° C. after softening at 88° C. Found: C, 74.57, 74.66; H, 9.46, 9.62; N, 6.28, 6.24%. Calc. for: $C_{14}H_{21}ON \cdot 1/3H_2O$: C, 74.80; H, 9.62; N, 6.23%.

The mother-liquor from the sedamine crystallization was evaporated to dryness and combined with fraction III. This was dissolved in a little methanol and added to a solution of dry hydrogen chloride in methanol. The resulting solution was concentrated to a small volume and diluted with absolute ether until a faint permanent turbidity was present which was cleared by the addition of a small drop of methanol. After several days in the refrigerator, a crystalline hydrochloride had separated which was filtered and recrystallized from methanol-ether. It separated in rosettes of small, colourless needles, m.p. 205° C. This proved to be the hydrochloride of sedamine. Found: C, 65.99, 65.86; H, 8.73, 8.63; N, 5.39, 5.46%. Calc. for $C_{14}H_{21}ON \cdot HCl$: C, 65.75; H, 8.61; N, 5.48%. The total weight of sedamine obtained as base and hydrochloride amounted to 1 gm.

The combined mother-liquors from this hydrochloride were evaporated to dryness and the residue reconverted to a base. All attempts to crystallize this base or to obtain crystalline derivatives from it have failed. The undistilled residue of the crude base also failed to yield any crystalline salt.

References

1. MANSKE, R. H. F. and MARION, L. Can. J. Research, B, 20 : 87-92. 1942.
2. MARION, L. Can. J. Research, B, 17 : 21-22. 1939.
3. KOLESNIKOV, D. G. and SHVARTSMAN, A. G. J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 9 : 2156-2157. 1939.

THE THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE VAPOUR¹

BY BRUCE E. BAKER² AND C. OUELLET³

Abstract

The kinetics of the decomposition of hydrogen peroxide in the vapour state have been studied by a manometric method, with pure hydrogen peroxide at a concentration of about 99.5%. The temperature coefficient of the reaction has been measured for the first time. The pressures ranged from 1 to 2 cm. of mercury and the temperatures from 70° to 200° C. Pyrex reaction vessels of various sizes and shapes, and also a fused Pyrex and a soda-glass vessel, were used. The reaction was purely heterogeneous, of the first order up to 140° C. but more complicated at higher temperatures. Identical vessels yielded consistent results. The rates were not affected by air, carbon dioxide, or water vapour, but they varied greatly with the size and shape of the vessel. The reaction was very slow on fused Pyrex and very rapid on soda-glass. In one vessel, the temperature coefficient became negligible above 120° C. No explosion was detected up to 335° C. at a pressure of 18 cm. of mercury. The apparent activation energies in various vessels ranged from 13.5 to 18.5 kcal. per mole. A tentative reaction mechanism is suggested.

Introduction

The mechanism of the decomposition of hydrogen peroxide is still unknown. Its kinetics have been studied extensively in aqueous solutions, but few data are available on the vapour phase reaction. One of the major obstacles to a systematic investigation of the kinetics of this reaction seems to have been the difficulty of obtaining this compound in a sufficiently pure state. Hydrogen peroxide in concentrations above 99.5%, and free from the usual impurities, was prepared in this laboratory by Dr. P. A. Giguère and made available to us. It thus became possible to undertake a detailed study of the decomposition of this important compound.

Previous workers had recognized that this reaction showed a large surface effect, but there was some disagreement as to its order and no attempt had been made to measure its activation energy. Hauser (7) detected decomposition of the vapour on a number of surfaces. Hinshelwood and Prichard (8) found a first order surface reaction in sealed glass bulbs at 76° C. Elder and Rideal (3) and Elder (2), using a quartz vessel at 85° C., obtained an incomplete decomposition that passed from zero to first order. With more concentrated hydrogen peroxide, Kistiakowsky and Rosenberg (9) found a complete decomposition at 98° C. on quartz. According to Roiter and Gaukhman (11), the decomposition of both the liquid and the vapour on various catalysts is of the first order. It is of interest to mention here that the decomposition of diethylperoxide, which has been thoroughly investigated by Harris and Egerton (6) and Harris (5), is a first order homogeneous reaction which degenerates into a thermal explosion at high temperatures.

¹ Manuscript received April 17, 1945.

Contribution from the Department of Chemistry, Laval University, Quebec, P.Q.

² Formerly graduate student; at present research chemist, Monsanto, Canada.

³ Professor of Physical Chemistry.

Since it was impossible to correlate the results of experiments carried out under such a variety of conditions, it appeared desirable to undertake a systematic investigation covering a wide range of temperatures and surface conditions. This first paper contains the results obtained in Pyrex vessels at temperatures between 70° and 200° C. and at pressures between 1 and 2 cm. of mercury.

Experimental

Apparatus and Procedure

The course of the reaction was followed by measuring the pressure increase on an oil manometer. In a first series of experiments below 100° C., the hydrogen peroxide was evaporated directly into the reaction vessel from a side-tube containing the liquid. However, as faster reactions were measured at higher temperatures, it became advantageous to build up a large reserve of vapour which was admitted suddenly into the reaction vessel. Accordingly, the apparatus was modified a number of times during the course of the experiments. Its essential parts are shown in Fig. 1.

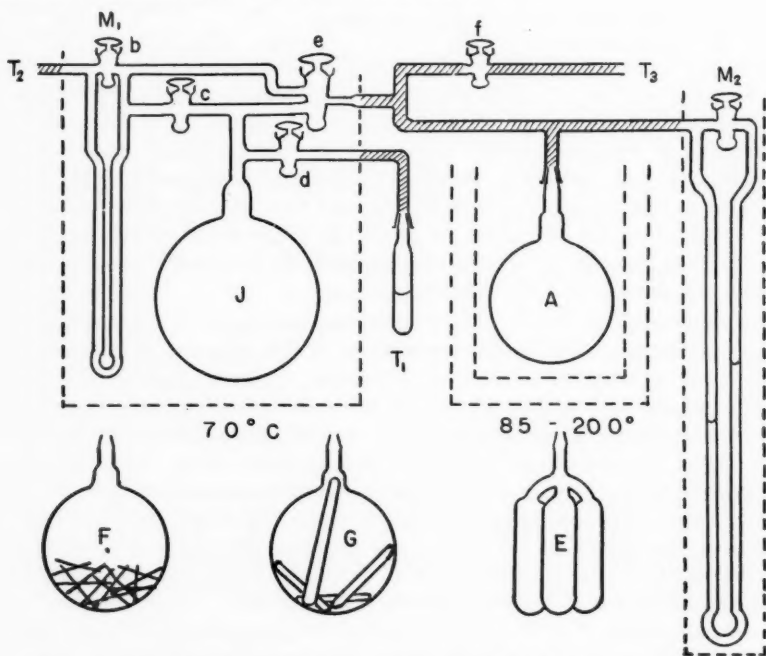


FIG. 1. Showing vapour source T_1 , reservoir J , reaction vessels A , E , F , and G , and manometers M_1 and M_2 .

In one series of experiments, the reaction vessel was a two-litre Pyrex flask J immersed in a water thermostat. The hydrogen peroxide was evaporated into J from a side-tube T_1 , which was kept at -15° C. while the apparatus

was being evacuated, and brought to 70° C. when the vapour was required. The pressure in *J* was read at intervals by balancing the zero manometer *M*₁ against an absolute manometer not shown in the diagram. In this form, the apparatus consisted only of *T*₁, *J*, and *M*₁.

In the other experiments, the various reaction vessels used were at *A*, in an air chamber surrounded by a thermostatically controlled bath of beeswax. The vapour reservoir, consisting of two 2000 cc. Pyrex flasks, occupied position *J* and was immersed in a water-bath kept at 70° C. It took less than two minutes to build up enough pressure in *J* and the vapour was then admitted quickly into the evacuated reaction vessel *A* by closing *d* and opening *e* for a few seconds. The pressure was then measured at intervals either on *M*₁, by turning *e* so as to open the path *e-b*, or read directly on manometer *M*₂. The dead space between *A* and *M*₂ was estimated at about 75 cc. In *T*₂ and *T*₃ were traps through either of which the apparatus could be evacuated by means of a Hyvac pump. These traps occasionally served to condense quickly the vapour contained in *J* or *A* when it was desired to analyse the liquid.

To prevent condensation of the vapour, the manometer *M*₂ and the portions of the tubing that are shaded in the diagram were kept at 75° to 80° C. by electrical heating. Stopcocks *b*, *c*, *d*, and *e* were of the mercury cup type and were immersed in the water-bath up to the bottom of the cup, together with the interconnecting tubes. The apparatus was made entirely of Pyrex glass. Apiezon *M* grease was used in the ground joints and stopcocks, except the ones immersed in the water-bath, which were lubricated with the paraffin oil used in the manometers. The ground joint attached to *A* was not lubricated but sealed on the outside with glyptal. Each reaction vessel was cleaned before use with cold chromic acid, rinsed with distilled water, and dried. Air and other gases were admitted into the apparatus through cotton plugs to prevent the entry of dust.

A variety of reaction vessels were used. Each will be described in turn in the section on experimental results. The system was kept evacuated between runs. All the experiments in one series were completed without removing the reaction vessel or allowing air to enter. The temperature during a reaction was constant to within $\pm 0.2^\circ$ C.

Materials

The hydrogen peroxide used in these experiments was prepared by fractional distillation of "MacArthur's" 30% hydrogen peroxide in a Pyrex apparatus under reduced pressure. The product obtained was 99.5 to 99.8% pure, and was free from chloride, nitrate, sulphate, phosphate, and organic matter.

The oil used in the manometers and in some of the stopcocks was "Lymans Liquid Paraffin—Heavy." It was heated in a vacuum for two hours to remove possible traces of moisture and low boiling point hydrocarbons. The following experiments showed that this oil did not react with hydrogen peroxide. Oil and 99.5% peroxide were kept in contact for several days

without any detectable change in the concentration of the peroxide, as shown by titration with potassium permanganate. When a sample of oil was heated at 85° C. in contact with hydrogen peroxide and observed for several hours, no gas bubbles were detected at the interface. The specific gravity of the oil was found to be 0.884 at 20° C. Thus, 15.4 cm. of oil was equivalent to 1 cm. of mercury.

Expression of Results

The tables and graphs show the partial pressures of hydrogen peroxide in the vapour. The initial pressure of hydrogen peroxide was taken as twice the total pressure increase or $2(p_{\infty} - p_0)$, assuming that the reaction $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ was complete. In the same way, the hydrogen peroxide pressure at any moment during the reaction was calculated as $P_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2(p_{\infty} - p)$, where p is the manometer reading at time t and p_{∞} the reading at $t = \infty$, i.e., when the manometer showed no further change. If p_0 denotes the initial pressure reading, the first order equation is written as

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p} \right).$$

Results

I. EXTENT OF THE REACTION

Since all the calculations were based on the assumption that the reaction proceeded to completion, it was important to verify this point. The products were condensed a number of times in traps T_2 and T_3 after the pressure had become constant. Each time, analysis with potassium permanganate showed that hydrogen peroxide was absent. When, however, the vapour was condensed before it had time to decompose, it was found to contain about 75% of hydrogen peroxide. The pressure increases recorded also generally indicate that the initial vapour contained only 70 to 75% of hydrogen peroxide. It thus seems that evaporation at 70° C. of the 99.5% pure liquid yields a vapour substantially poorer in hydrogen peroxide. This is in agreement with the data on the liquid-vapour equilibrium published by Giguère and Maass (4, p. 187).

II. ORDER OF THE REACTION, TEMPERATURE COEFFICIENT, AND REPRODUCIBILITY OF RESULTS

The aim of the experiments described in this section was to establish the order of the reaction, the dependence of the rate upon temperature in the range 80° to 200° C., and the degree of reproducibility of the results. Two similar reaction vessels were used and one set of runs was carried out in the presence of the oil contained in the manometer.

Reaction Vessel A (1000 cc. Pyrex Flask; 90° to 130° C.)

The results at 90°, 100°, 110°, 120°, and 130° C. are typical of those obtained in almost all the experiments between 80° and 140° C. in different vessels. Table I shows the behaviour of the reaction at two temperatures. It includes

the times in minutes, the actual pressure readings, the calculated partial pressures of hydrogen peroxide, and the calculated values of the first order constant k in sec.^{-1} . It is seen that the reaction is of the first order until at least 80% of the peroxide is decomposed. The constant k shows a tendency to increase towards the end of the reaction. The mean value \bar{k} for each reaction was obtained from the slope of the straight portion of the logarithmic curve. In a number of cases, an apparent induction period of one to three minutes has been observed; this is just about the time necessary for the vapour to reach equilibrium and is not considered significant from the point of view of the reaction. The values of \bar{k} at the different temperatures will be found in Table III (A).

TABLE I

TYPICAL REACTIONS IN THE 1000 CC. VESSEL A

Pressures in centimetres of oil, first order constants k in sec.^{-1} . \bar{k} is taken graphically from the straight portion of the curve

Minutes	P_{total}	$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$k \times 10^3$	Minutes	P_{total}	$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$k \times 10^3$
90° C.				100° C.			
0	33.8	21.0	—	0	34.0	23.2	—
1	33.9	20.8	0.97	0.5	34.4	22.4	1.17
2	34.7	19.2	0.51	1	35.0	21.2	1.83
3	35.4	17.8	1.24	2	36.1	19.0	1.82
4	36.0	16.6	1.23	3	37.2	16.8	2.05
5	36.5	15.6	1.14	4	38.0	15.2	1.67
6	37.1	14.4	1.18	5	39.0	13.2	2.34
7	37.6	13.4	1.18	6	39.8	11.6	2.24
9	38.5	11.6	1.22	8	41.1	9.0	2.18
11	39.4	9.8	1.23	10	42.3	6.6	2.31
14	40.3	8.0	1.19	12	43.1	5.0	2.31
17	41.4	5.8	1.30	15	44.2	2.8	2.56
21	42.4	3.8	1.38	19	45.0	1.2	2.81
25	43.2	2.2	1.40	23	45.4	0.4	3.21
30	43.9	0.8	1.76	—	—	—	—
∞	44.3	0.0	1.20	∞	45.6	0.0	2.30

NOTE:—15.4 cm. of oil = 1 cm. of mercury.

Reaction Vessel B (1000 cc. Pyrex Flask; 70° to 200° C.)

As a test for the reproducibility of the rate constants, a series of 24 reactions were carried out in a new vessel B, similar to A, at temperatures between 70° and 200° C. In order to detect any variation in k due to a gradual change in surface activity resulting from heating or from the reaction itself, the runs were not made in the order of increasing temperatures, but a random sequence was followed. The whole series of experiments extended over only a few days. The results are shown in Figs. 2 and 3. In order to avoid overlapping of the numerous curves, the origin of each curve has been shifted by a definite amount along the time axis, so as to make its shape and slope more clearly visible.

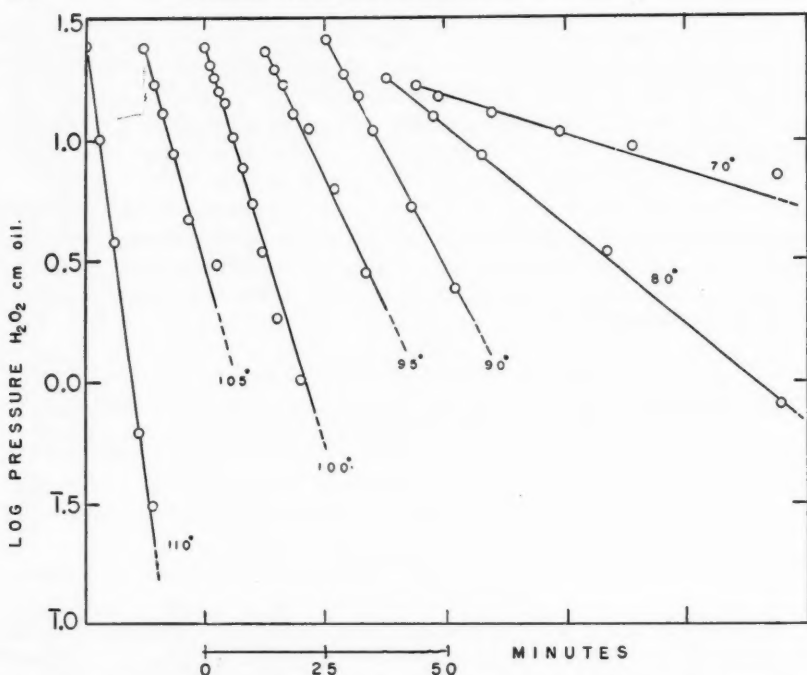


FIG. 2. Decomposition in reaction vessel B, 70° to 110° C. The curves are shifted along the time-axis to avoid overlapping.

Between 70° and 135° C., the results are similar to those obtained in reaction vessel A. The constants k show the same degree of constancy throughout about 80% of the reaction, with a slight increase towards the end. The values of k calculated from the slopes of the straight portions of the curves are given in Table II. Some are also shown in Table III (B) for purposes of comparison. It will be noticed that the value of k ceases to increase with

TABLE II

REACTION VESSEL B

1000 cc. Pyrex flask. Mean values of first order constants $\bar{k} \times 10^3 \text{ sec.}^{-1}$.

T, °C.	$k \times 10^3$	T, °C.	$k \times 10^3$
70	0.23	110	5.10
80	0.60	115	5.37
90	1.43	120	7.03
95	1.59	125	7.15
100	2.34	130	7.20
105	3.07	135	6.40

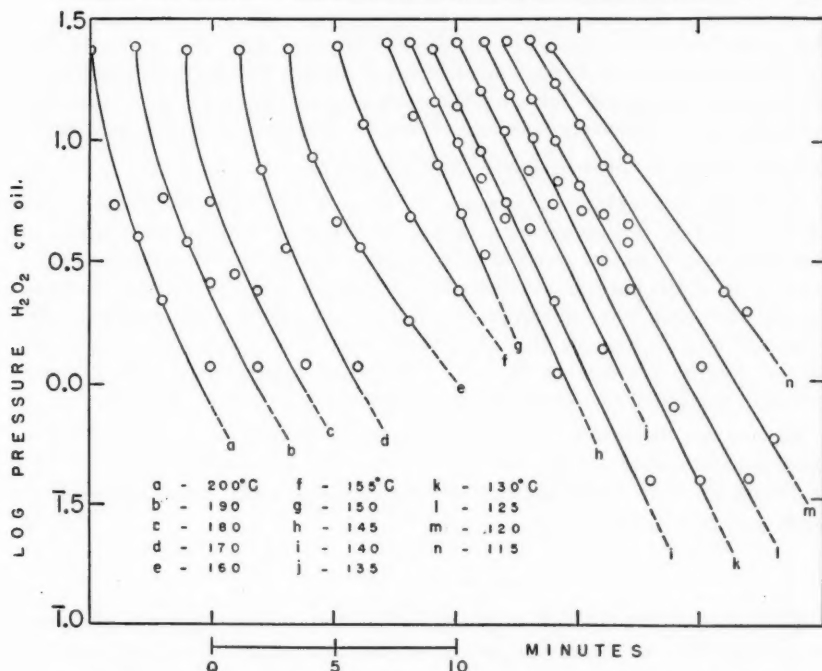


FIG. 3. Decomposition in reaction vessel B, 115° to 200° C. The curves are shifted along the time-axis.

increasing temperatures at about 120° C. This is also evident from Fig. 3, in which all the curves for the reactions between 120° and 150° C. have nearly the same slope.

At temperatures above 140° to 150° C., the reactions no longer obey the first order law, as can be seen from the shapes of the curves in Fig. 3. The peculiarities of these high temperature reactions will be discussed in Section V.

The activity of the surface seemed to increase slightly with time. A number of check runs were carried out in vessel B at 100° C., over a period of several weeks. These gave the following results:

Run No.	Time of run	$k \times 10^3 \text{ sec.}^{-1}$
1	First day	2.28
2	Same day	2.34
3	Two weeks later	2.66
4	After run at 190° C.	2.75
5	One week later	2.88

The run at 190° C. brought in between Runs 3 and 5 did not seem to have any appreciable effect on the activity. In view of a possible slow activation

due to the ageing of the glass, all the experiments with the same reaction vessel were carried out in the course of a few days. The first run made with a new vessel was always disregarded, as it was generally much faster than the following ones. However, the second and third generally agreed quite well.

Reaction Vessel C (1000 cc. Pyrex Flask containing oil; 80° to 120° C.)

To ascertain whether the presence, in the reaction vessel, of traces of the oil contained in the manometers would alter the activity of the surface, a few runs were made in vessel *B* after rinsing it with the oil, and leaving a small drop at the bottom. At 80°, 90°, 100°, 110°, and 120° C., the resulting curves were similar in all respects to the corresponding ones obtained with vessels *A* and *B*, showing that the characteristics of the reaction were not altered by the presence of the oil. As can be seen in Table III (*C*), the values of the constants do not differ materially from those of *A* or *B*.

To sum up, the results contained in this section show that the reaction is predominantly of the first order up to about 140° C. and that the rate constants obtained in similar reaction vessels are comparable. The temperature coefficient becomes negligible above 120° C.

III. SURFACE EFFECTS

The fact that the reaction is influenced by the walls of the vessel has been established by previous investigators, but no quantitative data are available on this point. The experiments reported in this section were carried out in vessels of various sizes and shapes, with the object of determining the influence of the surface-volume ratio and of the geometry of the vessel. The curves obtained at 100° and 120° C. in the different vessels are shown in Fig. 4, and the values of the constants are compared in Table III.

Reaction Vessel D (500 cc. Pyrex Flask; 80° to 200° C.)

Rates were measured at intervals of 10° C. from 80° to 200° C. in a 500 cc. Pyrex flask that had been subjected to the same treatment as the vessels used previously. The reaction was found to be of the first order up to 140° C. as before, and similar in all its features to the ones described above. The rates, however, were much slower than those in *A*, *B*, and *C*, as can be seen from the constants given in Table III (*D*).

Reaction Vessel E (550 cc. Pyrex Cylinder; 80° to 200° C.)

This reaction vessel was constructed of four Pyrex tubes, each 14 cm. long and 3.5 cm. in diameter, sealed to a common tube, as shown in Fig. 1. Care was taken to fuse the Pyrex on as small an area as possible. This vessel had a volume of 550 cc. and a surface of 670 cm.², thus providing a relatively large surface-volume ratio. Measurements were made at intervals of 10° C. from 80° to 200° C. The curves obtained were similar in all respects to those of the preceding experiments. The values of the constant are given in Table III (*E*) and the curves obtained at 100° and 120° C. are shown in Fig. 4.

TABLE III

SOME FIRST ORDER RATE CONSTANTS IN THE VARIOUS REACTION VESSELS

Values obtained graphically from the slopes of the curves

Reaction vessel	$k \times 10^3 \text{ sec.}^{-1}$					
	80° C.	90° C.	100° C.	110° C.	120° C.	130° C.
A	—	1.2	2.3	4.0	4.9	8.0
B	0.6	1.43	2.34	5.1	7.0	7.2
C	0.45	1.18	2.55	3.8	5.1	—
D	0.36	0.44	1.04	1.33	1.85	2.25
E	0.37	0.70	1.25	1.9	3.4	5.7
F	2.15	—	5.95	—	15.9	—
G	1.53	2.5	6.0	—	22.5	—
J	0.0223	0.0537	0.20	—	—	—

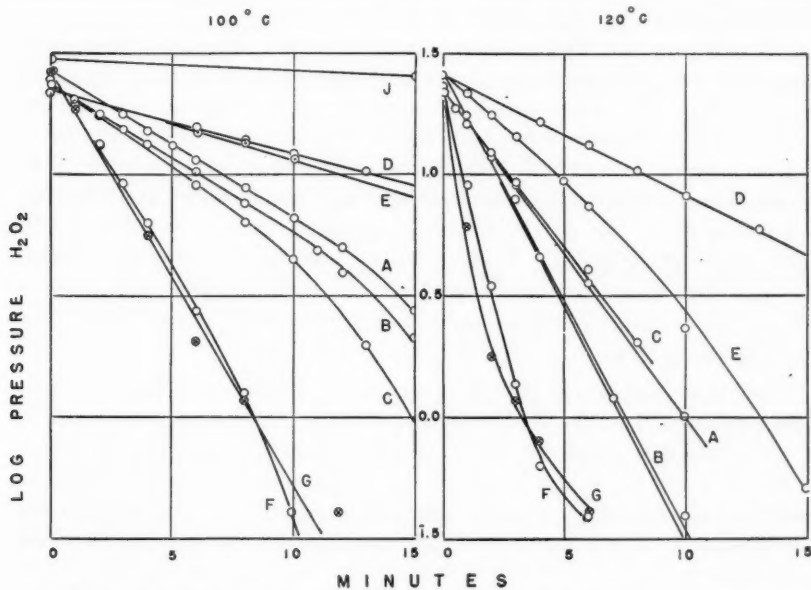


FIG. 4. Decomposition curves showing comparative rates in the various reaction vessels at 100° and 120° C.

Reaction Vessel F (1000 cc. Pyrex Flask with Tubing; 80° to 140° C.)

Reaction vessel B was packed with 60 pieces of Pyrex tubing, the surface thus being increased from 380 to 1060 cm.². The tubes, of 0.4 cm. outside diameter and various lengths, had been sealed at both ends, so that only their external surface was effective. This arrangement is shown as vessel F in Fig. 1. Reactions were carried out at 80°, 100°, 120°, and 140° C., with results similar to those obtained in the preceding experiments. From Table

III (*F*) and Fig. 4, it can be seen by comparison with *B* that a threefold increase in the surface approximately doubled the reaction rates. However, since only the lower half of the vessel was packed, part of the effect of the new surface may have been lost owing to slow diffusion of the vapour.

Reaction Vessel G (1000 cc. Pyrex Flask with Four Tubes; 80° to 120° C.)

In this arrangement, shown in Fig. 1, the same reaction vessel was again used. The surface was increased only from 380 to 480 cm.², but the arrangement was such that the tubing extended into almost all regions of the vessel. Five Pyrex tubes, sealed at the ends so that only their external surface was available, were introduced. One was 14 cm. long and 1.2 cm. in outside diameter; the others were 4 cm. long and 0.4 cm. in diameter. The reaction showed the same characteristics as before and the velocity increase resulting from this small added surface was about the same as that obtained in vessel *F* with a much larger surface. This is shown in Table III (*G*) and Fig. 4.

Reaction Vessel H (1000 cc. Fused Pyrex Flask; 180° to 200° C.)

It is known that freshly fused glass surfaces are often much less active than old ones. The decomposition of hydrogen peroxide in solutions shows such an effect. In order to find out whether this was also true for the gas phase reaction, reaction rates were measured in reaction vessel *A* after it had been again cleaned with cold chromic acid and water, and fused in an oxygen flame. The much slower decomposition was followed at 180°, 190°, and 200° C.; the rate at 200° C. was comparable to that at 80° C. in the same vessel before fusing. These reactions were of the first order. Since the apparatus in its present form cannot be used at temperatures above 200° C., further experiments on fused surfaces were deferred until later work.

Reaction Vessel I (1000 cc. Soda-glass Flask; 50° to 60° C.)

Since the decomposition of hydrogen peroxide in solutions is faster in soda-glass containers than in Pyrex, a few experiments were carried out in a 1000 cc. soda-glass flask cleaned in the usual way. Reaction rates were measured at 50°, 55°, and 60° C., above which the reaction was too fast. Since this vessel was obtained from a stock at least 20 years old, it is possible that not only the nature but also the age of the glass may be responsible for its relatively great activity.

Reaction Vessel J (2000 cc. Pyrex Flask; 70° to 99° C.)

This vessel was used in the first series of experiments, in which the hydrogen peroxide was evaporated directly from *T*₁ into the reaction space. The pressure was measured by means of the balancing manometer *M*₁. The reaction was studied at 70°, 80°, 90°, 94°, 98°, and 99° C. and found to be of the first order in all cases, although it was too slow to be followed to the end except at 98° and 99° C. As can be seen from Table III (*J*) and the left-hand part of Fig. 4, these reactions were much slower than the ones in the other vessels at the same temperatures.

The results contained in this section show that the reaction rate varies considerably with the size and shape of the vessels. Since it is slower in both the 500 and 2000 cc. than in the 1000 cc. vessels, there seems to be no simple relation between velocity and surface-volume ratio. Adding a surface of 100 cm.² well distributed in the reaction space produces about the same effect as adding a surface of 680 cm.² with closer packing. It thus seems that the geometry of the vessel plays as important a part as the extent of its surface. It is unlikely that differences in the surface activities alone could be responsible for such large effects, since similar vessels yielded comparable velocities, as shown in Section I. However, no quantitative comparisons could be made unless this activity factor were entirely ruled out.

IV. REACTIONS IN THE PRESENCE OF GASES

In order to find out whether the reaction was influenced by its own products or by neutral gases, a number of the experiments in vessels *B* and *J* were repeated in the presence of air, oxygen, and carbon dioxide, and with various initial concentrations of hydrogen peroxide and water. Some of the results are shown in Table IV. The curves at 170° C. yielded no first order constants

TABLE IV
REACTIONS IN THE PRESENCE OF GASES

Vessel	T, °C.	Initial pressure, cm. oil			$k \times 10^3 \text{ sec.}^{-1}$	
		H ₂ O ₂	H ₂ O	Added gas	With gas	Without gas
<i>B</i>	100	15.2	10.1	Air: 8.5	2.4	2.34
<i>B</i>	100	14.6	5.1	Air: 16.2	2.6	2.34
<i>J</i>	94	16.0	2.6	O ₂ : 20.7	0.075	0.075
<i>J</i>	94	19.8	3.2	CO ₂ : 20.0	0.075	0.075
<i>B</i>	170	15.5	4.0	Air: 4.6	Identical curves	
<i>B</i>	170	9.8	5.8	Air: 25.2		

but could be superimposed on those obtained in vessel *B* at the same temperature. In no case was a significant difference detected. Six experiments at 170° C. with initial pressures varying from 8.7 to 40 cm. of oil, and three at 100° C. with hydrogen peroxide at 75, 55, and 30%, also failed to show any difference connected with either the total pressure or the composition of the vapour.

V. REACTIONS IN THE TEMPERATURE RANGE 140° TO 200° C.

It has been mentioned in the foregoing sections that, as the temperature is raised, the reaction ceases to follow a first order course. The transition from one type of reaction to the other generally takes place somewhere between 130° and 150° C. The main characteristics of these reactions are that the first order constant decreases rapidly with time and that their temperature

coefficient is small. Only the slow reactions on fused Pyrex remained of the first order in the range 180° to 200° C. A few typical data are given in Table V. Some of the calculated first order constants have been included, to show the trend of their variation. Near the end, they tend towards the

TABLE V
REACTIONS AT HIGH TEMPERATURES

Reaction Vessel B at 160° C.			Reaction Vessel B at 200° C.		
Time, sec.	$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$, cm. oil	$k \times 10^3 \text{ sec.}^{-1}$	Time, sec.	$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$, cm. oil	$k \times 10^3 \text{ sec.}^{-1}$
0	23.6	—	0	23.4	—
60	8.6	16.8	60	5.4	24
120	4.6	13.6	120	4.0	15
300	1.8	8.5	180	2.2	13
540	0.4	7.5	300	1.2	10
∞	0.0	—	∞	0.0	—

values obtained at lower temperatures (see Table III). Altogether, some twenty reactions have been measured in the 140° to 200° C. temperature range in reaction vessels B, D, and E and they all exhibit the same characteristics. The shapes of the curves and the change in the temperature coefficient can be seen in Fig. 3. The readings taken during the first minute were unreliable, because the initial pressures had to be calculated from Boyle's law and also because of the time required for the vapour to attain thermal equilibrium.

In view of the uncertainties involved in the measurement of these fast reactions, a mathematical analysis of the data would be meaningless. A number of them approximate to a parabolic law in the initial stage, others follow a second order law in the middle of their course (i.e., between 25 and 75% decomposition).

In order to ascertain whether the reaction becomes explosive at still higher temperatures, a sample of 98% hydrogen peroxide was boiled at 100° C., and the vapour was passed through a 4 by 30 cm. Pyrex tube heated at 335° C., at pressures varying between 3 and 18 cm. of mercury and was then condensed into a trap. It still contained about 85% hydrogen peroxide. No explosion was detected, even when an electrical discharge was sent through the tube. A lump of absorbent cotton hung in the middle of the tube became incandescent and vanished in a few seconds, but there was no sign of the propagation of a flame or explosion along the tube. Since the highest pressure reached in these tests was more than 10 times that used in most of our experiments, it is unlikely that a thermal explosion could develop within the range of conditions covered in this work.

VI. APPARENT ACTIVATION ENERGY

If the logarithms of the rate constants are plotted against the reciprocals of the absolute temperatures, the lines shown in Fig. 5 are obtained. Some of the data have been omitted owing to lack of space. The values referring to temperatures above 150° C. would be meaningless, since these reactions did not follow a definite order.

The points obtained with reaction vessels *A*, *B*, and *C* lie close to one another and coincide in some cases, showing the degree of reproducibility of the reaction velocity in similar vessels. The line has been drawn through the most extensive series of points, that obtained with vessel *B* (white circles). The most remarkable feature of this line is that it becomes horizontal, i.e., the reaction shows no temperature coefficient above 120° C. The curves *D*, *E*, *F*, and *G* are all from reaction vessels with surface-volume ratios larger than those of *A*, *B*, and *C*. It is clear that increasing the surface-volume ratio yielded higher rates in some cases and lower ones in some others. The slopes of these curves are not very different from those of *A*, *B*, and *C*, but they show no horizontal portions.

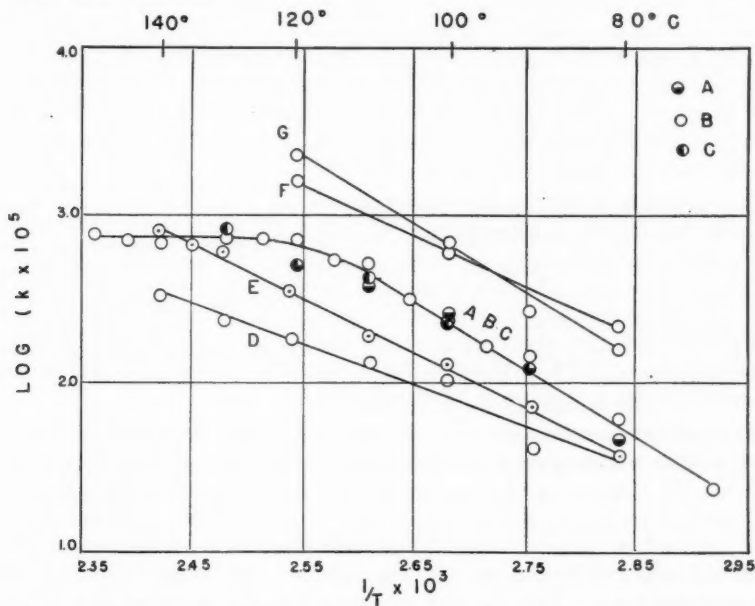


FIG. 5. Curves showing the temperature coefficients in the various reaction vessels and the zero coefficient above 120° C. in *B*.

As can be seen from the degree of fitting of the points on the curves, the activation energies calculated from the data are not equally reliable. It must also be borne in mind that they refer to reactions in quite different vessels. They are listed in Table VI. The value for *D* is omitted as too uncertain.

TABLE VI
APPARENT ACTIVATION ENERGIES FOR DIFFERENT REACTION VESSELS

Reaction vessel	<i>E</i> , kcal. per mole
<i>B</i> : 1000 cc. Pyrex flask	18.5
<i>A</i> : 1000 cc. Pyrex flask	18.5
<i>C</i> : 1000 cc. Pyrex flask + oil	18.5
<i>G</i> : 1000 cc. Pyrex flask + 5 tubes	19.0
<i>E</i> : 550 cc. Pyrex cylinder	14.8
<i>F</i> : 1000 cc. Pyrex flask + tubing	13.4

Discussion

The immediate conclusions to be drawn from each of the above series of experiments have been summed up at the end of the respective sections and will be discussed here.

It is clear that the decomposition proceeds to completion and that it is of the first order up to about 140° C. The slight increase in the rate constant that was generally observed towards the end of the reaction is greatly exaggerated on some of the graphs, owing to the logarithmic scale, and may be the result of an error in the determination of the final pressure. In so far as it is real, it cannot be due to inhibition by the hydrogen peroxide, nor to a catalytic action of the products, since the concentrations of all these substances could be varied without any effect on the rate.

The reaction seems purely heterogeneous up to 200° C. If any homogeneous decomposition takes place at all, it is not faster than the slow reaction observed on a fused Pyrex surface at 200° C. and is, therefore, negligible at lower temperatures. In this respect, it is interesting to note the difference between the decomposition of hydrogen peroxide and that of diethylperoxide. Harris (5) found that the latter is purely homogeneous and leads to a thermal explosion above 170° C. With hydrogen peroxide, no explosion was detected up to 335° C. at a pressure of 18 cm. of mercury.

As regards the influence of the surface, comparable rates were obtained in three similar vessels, showing that in these the surface activities did not differ appreciably. Assuming that the same was true for vessels of different shapes and surface areas, one would expect some simple relation between reaction rate and surface-volume ratio. Since there is no such relation, the effect of a surface seems to depend not only upon its area, but in some way also upon the adjacent space. This suggests that something of the nature of a diffusion process, either diffusion of the hydrogen peroxide to the walls or propagation of chains from the walls, is an important factor in this reaction. A systematic study of the geometrical factors with surfaces of standardized activity would be interesting.

The absence of a temperature coefficient in vessel *B* from 120° C. upwards, as shown by the flat portion of Curve *B* in Fig. 5, would at first sight suggest

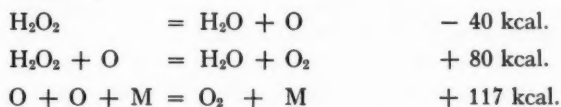
that the velocity of the reaction is limited in that region by the rate of diffusion of the hydrogen peroxide to the walls. Such a fact would help to explain some of the geometrical effects observed. However, this seems inconsistent with the higher velocities found between 150° and 200° C. Moreover, calculation of the rate of diffusion shows that the average molecule would travel 7 cm. (the radius of the vessel) in about 7 sec., whereas the time of half-decomposition at 120° C. is 108 sec. Thus diffusion could become a limiting factor only at much higher velocities or in larger vessels. The absence of a similar flat portion in the other curves is not significant, in view of the differences in the reaction vessels.

The activation energy E_a calculated from the Arrhenius curves is not the true activation energy E of the free molecule in the gas phase, but a value lowered by the heat of sorption $\lambda_{\text{H}_2\text{O}_2}$ of hydrogen peroxide on Pyrex. Thus the true activation energy can be taken as

$$E = E_a + \lambda_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

This is probably not affected by the heats of sorption of oxygen and water, since the rates were not changed by large variations in the concentrations of these products. An upper limit of some 20 kcal. per mole can be assumed for the unknown heat of sorption of hydrogen peroxide, by comparison with that of water which is estimated at 12 to 16 kcal. per mole from the data found in the literature (1, 10, 12, 13). A reasonable value for the true activation energy would thus be 35 kcal. per mole, with 40 kcal. per mole as the highest plausible figure.

The influence of the geometry of the vessel on the reaction would suggest a chain mechanism. However, the presence of chains of any considerable length in this system appears very unlikely because of the following facts: (a) the rate is not affected by foreign gases, (b) the temperature coefficient is negligible between 120° and 150° C., and (c) a considerable increase in temperature and pressure does not lead to an explosive reaction. In view of these considerations and of the limit set above for the activation energy, the reaction should not involve long chains nor a primary act that is endothermic by more than about 40 kcal. per mole. Of a number of possible schemes that have been examined, the one that seems the most consistent with those limitations is the following:



However, there is no direct evidence in favour of this or any other mechanism.

Acknowledgment

The writers are indebted to Dr. P. A. Giguère for preparing the hydrogen peroxide used in these experiments and for many valuable suggestions.

References

1. DOHSE, H. and KÄLBERER, W. Z. physik. Chem. B, 5 : 131-155. 1929.
2. ELDER, Jr., L. W. J. Am. Chem. Soc. 59 : 2737. 1937.
3. ELDER, Jr., L. W. and RIDEAL, E. K. Trans. Faraday Soc. 23 : 545-552. 1927.
4. GIGUÈRE, P. A. and MAASS, O. Can. J. Research, B, 18 : 181-193. 1940.
5. HARRIS, E. J. Proc. Roy. Soc. A, 175 : 254-261. 1940.
6. HARRIS, E. J. and EGERTON, A. C. Proc. Roy. Soc. A, 168 : 1-18. 1938.
7. HAUSER, M. Ber. 56 : 888-894. 1923.
8. HINSHELWOOD, C. N. and PRICHARD, C. R. J. Chem. Soc. 123 : 2725-2729. 1923.
9. KISTIAKOWSKY, G. B. and ROSENBERG, S. L. J. Am. Chem. Soc. 59 : 422. 1937.
10. LENHER, S. J. Chem Soc. 1785-1792. 1926.
11. ROITER, V. A. and GAUKHMAN, S. S. J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 4 : 465-468. 1933.
Abstracted in Chem. Abstracts 28 : 1256. 1934.
12. SPITZE, L. A. and HANSEN, L. A. Ind. Eng. Chem. 34 : 506-508. 1942.
13. TAYLOR, H. S. and GOULD, A. J. J. Am. Chem. Soc. 56 : 1685-1687. 1934.

THE APPLICATION OF 8-HYDROXYQUINOLINE TO THE ANALYSIS OF ALUMINIUM ALLOYS

DETERMINATION OF MAGNESIUM IN THE PRESENCE OF MANGANESE AND NICKEL¹

BY PAUL E. GAGNON² AND HENRI SHEHYN³

Abstract

The application of the precipitation of magnesium with oxine in tartro-sodic medium to the analysis of aluminium alloys has been studied from the standpoint of possible interference from other constituents of the alloys and especially manganese and nickel. In the presence of manganese in amounts not exceeding 8.0 mgm. per 100 ml. of solution, magnesium can be successfully determined provided sodium chloride is not present. With amounts of sodium chloride exceeding 6 gm. and manganese over 6 mgm. per 100 ml. of solution, a salting-out of manganese oxinate definitely takes place which leads to high results for magnesium. This interference can be eliminated by preventing the formation of appreciable amounts of sodium chloride by evaporating off hydrochloric acid before adjusting the pH for the precipitation of magnesium oxinate. Nickel in amounts exceeding 2.5 mgm. per 100 ml. of solution interferes by co-precipitation of nickel oxinate, which is adsorbed on the magnesium oxinate and finally leads to high values for magnesium. For this reason, nickel must be removed by means of an ammonium sulphide separation for which a short method is described. With these modifications the precipitation of magnesium with oxine in tartro-sodic medium provides a rapid and accurate method of determining this element in aluminium alloys.

Introduction

It has been known for a number of years that magnesium can be precipitated with oxine in tartro-sodic medium thus permitting separation from all metals not belonging to the oxine group (Mg, Cu, Zn, Cd, and Fe⁺⁺). Based on this fact, simple rapid methods have been worked out for the determination of magnesium in aluminium alloys. Briefly, the method consists in dissolving the sample in 6.5 *N* sodium hydroxide, diluting, filtering, and washing with 0.2 *N* sodium hydroxide. The residue on the paper is dissolved in hot 6 *N* hydrochloric acid and a few drops of nitric acid and washed with hot water. After boiling off nitrous fumes, the solution is diluted to 125 ml. and the copper group separated by precipitating with hydrogen sulphide. The sulphides are filtered off, the hydrogen sulphide driven out by boiling, and the solution reoxidized with nitric acid and cooled. Sodium tartrate (4 to 5 gm.) is added, the solution neutralized to phenolphthalein with 6.5 *N* sodium hydroxide, 15 to 17 ml. of 2 *N* sodium hydroxide is added in excess, and the volume is brought up to 90 ml. Alcoholic oxine (8 to 10 ml., 5%) is added, the solution is brought to boiling, kept boiling for 30 sec., removed from the hot plate, and allowed to cool for 20 min. The magnesium oxinate is filtered

¹ Manuscript received May 18, 1945.

Contribution from the Department of Chemistry, Laval University, Quebec, P.Q. This paper constitutes part of a thesis submitted to the Graduate School, Laval University, in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Science.

² Professor of Chemistry and President of the Graduate School.

³ Chief Chemist, General Technical Department, Aluminum Company of Canada, Ltd.

on a sintered glass crucible, washed with hot water containing in one litre 10 gm. of sodium tartrate and 1 gm. of sodium hydroxide until the filtrate is colourless. The precipitate is redissolved in 50 ml. of 6 *N* hydrochloric acid and titrated with 0.2 or 0.1 *N* bromate-bromide solution added in slight excess, which is back titrated with 0.1 *N* sodium thiosulphate after adding 10 ml. of 10% potassium iodide using starch as indicator.

This procedure gave most satisfactory results with alloys containing no manganese, zinc, or nickel, but with alloys containing these frequently used elements some trouble was experienced and modifications had to be made in order to make the method generally applicable.

According to the original literature no difficulties should have been experienced, since R. Berg (1) states that under these conditions (tartro-sodic medium), "Manganese is incompletely precipitated, and that, only when it is present in high concentrations . . ." No mention is made, however, at what concentration precipitation begins. Berg (1) makes the same statement in regard to nickel, and similar conclusions may be drawn from his original paper (2) published in 1927.

The investigation of the first point constitutes Part I of this paper; the first tests were made on synthetic samples, and satisfactory conclusions were reached. When the method was applied to actual alloys, however, some difficulties appeared that necessitated further investigation, which showed the trouble to be due to a salting-out of manganese oxinate by sodium chloride present in the solution.

The second part of this paper deals with the effect of nickel, which was found to interfere owing to adsorption of nickel oxinate on the magnesium oxinate precipitate.

Experimental

PART I

Since the first alloy considered (*AC-4S*) contains approximately 1% of magnesium and 1% of manganese, and a 0.5 gm. sample is generally analysed for magnesium, the first tests were made on synthetic samples consisting of solutions of pure salts of magnesium and manganese in such proportions that the amounts of these metals present corresponded to those in 0.5 gm. of the alloy. Magnesium was precipitated in a total volume of 100 ml. containing 5.4 mgm. of magnesium, 7 gm. of crystalline sodium tartrate, 18 ml. of 2 *N* sodium hydroxide in excess, and amounts of manganese varying from 0.0 to 12.0 mgm. Precipitation was effected with 8 ml. of 5% oxine in pure ethyl alcohol. Table I shows the results obtained.

TABLE I

EFFECT OF MANGANESE ON THE PRECIPITATION OF MAGNESIUM OXINATE

No.	Mn present, mgm.	Mg present, mgm.	Mg found, mgm.	Difference, mgm.
1	0.0	5.4	5.4	± 0.0
2	2.0	5.4	5.4	± 0.0
3	4.0	5.4	5.5	+ 0.1
4	6.0	5.4	5.5	+ 0.1
5	8.0	5.4	5.6	+ 0.2
6	10.0	5.4	5.8	+ 0.4
7	12.0	5.4	7.1	+ 1.7

All these figures are the average of three concordant determinations. The results indicate that no appreciable interference takes place with less than 8.0 mgm. (corresponding to 1.6% Mn in the alloy) per 100 ml. of solution.

As this seemed to cover safely the requirements for the analysis of this type of alloy, experiments were repeated with varying amounts of manganese under the same conditions, except that no magnesium was added. Table II shows the results obtained.

TABLE II

PRECIPITATION OF MANGANESE ALONE WITH OXINE IN TARTRO-SODIC MEDIUM

No.	Mn present, mgm.	Mn found, mgm.	Difference, mgm.	Mg equivalent, mgm.
1	2.0	Nil	—	Nil
2	4.0	Nil	—	Nil
3	6.0	Nil	—	Nil
4	8.0	Nil	—	Nil
5	10.0	2.7	7.3	1.2
6	12.0	5.1	6.9	2.3
7	14.0	6.5	7.5	2.9
8	16.0	8.4	7.6	3.8
9	18.0	8.7	9.3	3.9
10	20.0	11.7	8.3	5.2

The agreement with the first series of experiments is satisfactory and the results support the statement to the effect that no interference occurs when less than 8.0 mgm. of manganese is present.

In order to find whether the amount of magnesium present had any effect on the co-precipitation of manganese oxinate, a series of tests were run in which both magnesium and manganese were varied in the range expected in the type of alloys considered. Conditions were exactly the same as above, and results obtained are shown in Table III.

TABLE III
EFFECT OF VARYING AMOUNTS OF MANGANESE AND MAGNESIUM

No.	Mn present, mgm.	Mg present, mgm.	Mg found, mgm.	Difference, mgm.
1	4.0	2.2	2.4	+ 0.2
2	4.0	5.4	5.5	+ 0.1
3	4.0	10.8	10.8	± 0.0
4	6.0	2.2	2.3	+ 0.1
5	6.0	5.4	5.5	+ 0.1
6	6.0	10.8	10.7	- 0.1
7	8.0	2.2	2.4	+ 0.2
8	8.0	5.4	5.7	+ 0.3
9	8.0	10.8	10.9	+ 0.1
10	10.0	2.2	3.0	+ 0.8
11	10.0	5.4	6.3	+ 0.9
12	10.0	10.8	11.8	+ 1.0
13	12.0	2.2	3.6	+ 1.4
14	12.0	5.4	7.1	+ 1.7
15	12.0	10.8	12.0	+ 1.2

The above results indicate that in the range considered the amount of magnesium determined has no appreciable effect, and that we are dealing with a simple co-precipitation of the manganese oxinate, the extent of which is a function of the quantity of manganese present. They also substantiate the limit of 8.0 mgm. as the permissible amount of manganese, as established in previous experiments.

The next point investigated was the effect of the amount of oxine solution used. It was first hoped that decreasing the amount of reagent to the strict minimum required for the magnesium present might decrease the amount of manganese co-precipitated, all other conditions being the same. The series of tests shown in Table IV was run to check this point.

TABLE IV
EFFECT OF THE AMOUNT OF OXINE (5% SOLUTION) USED

No.	Mn present, mgm.	Oxine used, ml.	Mg present, mgm.	Mg found, mgm.	Difference, mgm.
1	4.0	3.5	5.4	5.2	- 0.2
2	4.0	7.0	5.4	5.4	± 0.0
3	4.0	10.5	5.4	5.4	± 0.0
4	6.0	3.5	5.4	5.8	+ 0.4
5	6.0	7.0	5.4	5.7	+ 0.3
6	6.0	10.5	5.4	5.4	+ 0.0
7	8.0	3.5	5.4	6.5	+ 1.2
8	8.0	7.0	5.4	6.0	+ 0.6
9	8.0	10.5	5.4	5.5	+ 0.1
10	10.0	3.5	5.4	6.9	+ 1.5
11	10.0	7.0	5.4	6.6	+ 1.2
12	10.0	10.5	5.4	6.6	+ 1.2

It is seen at a glance that the results obtained are just opposite to expectations. They prove one thing, however, and that is, that an excess of alcohol exerts a solvent action on manganese oxinate. Since the oxine is used in alcoholic solution, the larger the amount of oxine, the more alcohol is introduced. This effect of alcohol is confirmed by the data in Table V, which shows the results of tests conducted using a constant amount of oxine solution but adding various amounts of ethanol.

TABLE V

THE EFFECT OF ETHANOL IN EXCESS (8 ML. OF OXINE SOLUTION USED)

No.	Mn present, mgm.	C ₂ H ₅ OH added, ml.	Total C ₂ H ₅ OH, ml./100 ml.	Mg present, mgm.	Mg found, mgm.	Difference, mgm.
1	4.0	5.0	13.0	5.4	5.6	+ 0.2
2	6.0	5.0	13.0	5.4	5.5	+ 0.1
3	8.0	5.0	13.0	5.4	5.5	+ 0.1
4	10.0	5.0	13.0	5.4	6.1	+ 0.7
5	4.0	10.0	18.0	5.4	5.3	- 0.1
6	6.0	10.0	18.0	5.4	5.4	+ 0.0
7	8.0	10.0	18.0	5.4	5.4	+ 0.0
8	10.0	10.0	18.0	5.4	5.8	+ 0.4

Since the above results seemed to indicate a possibility of making the method usable in the presence of higher amounts of manganese, another series of tests were made on the effect of an excess of ethanol on the precipitation of magnesium itself. The results are shown in Table VI.

TABLE VI

ADDITIONAL TESTS ON THE EFFECT OF ETHANOL IN EXCESS

No.	C ₂ H ₅ OH added, ml.	Total C ₂ H ₅ OH, ml./100 ml.	Mg present, mgm.	Mg found, mgm.	Difference, mgm.
1	0.0	8.0	5.4	5.5	+ 0.1
2	5.0	13.0	5.4	5.4	± 0.0
3	10.0	18.0	5.4	5.3	- 0.1
4	15.0	23.0	5.4	5.2	- 0.2
5	20.0	28.0	5.4	5.1	- 0.3

Although the results are generally acceptable they seem to indicate a delaying effect on the precipitation of magnesium oxinate with a tendency towards low results. Additional tests of more recent date have confirmed this assumption. It would seem that nothing much is to be gained by adding large excesses of ethanol, since above a certain range correct results may be attributed to compensating errors more than to anything else.

From all the above it was inferred that the method as originally described could be applied to alloys containing magnesium in amounts up to 10.0 mgm. per 100 ml. of solution, provided the quantity of manganese present in the same volume does not exceed 8.0 mgm. When, however, the method was tried on actual alloy samples, the results were most unsatisfactory, with the exception of the odd one. Most values were erratic and generally on the high side although the conditions found above were most carefully maintained. The hypothesis of adsorption had to be ruled out since this phenomenon had never been observed in a great number of tests on synthetic samples. A close comparison of the conditions used with the synthetic samples and those prevailing in the analysis of the actual alloy samples showed one difference, and that was the presence of appreciable amounts of sodium chloride in the solutions obtained from actual alloy samples. This sodium chloride resulted from the neutralization of the hydrochloric acid used in dissolving the residue on the paper after the treatment with sodium hydroxide. Since this dissolution was effected with hot 6 *N* hydrochloric acid from a wash bottle, it was rather difficult to keep close control of the amount used. It was then assumed that this sodium chloride interfered with the separation by salting-out or by decreasing the solubility of manganese oxinate in the reaction medium. This hypothesis is supported by the following experimental work.

The easiest way of estimating the amount of sodium chloride present in the solution was to measure the amount of 6.5 *N* sodium hydroxide used for neutralizing the solution. The number of millilitres of 6.5 *N* sodium hydroxide may be converted to grams of sodium chloride by multiplying by 0.39.

Since the amounts of 6.5 *N* sodium hydroxide used differed to quite an extent it is seen that the amount of sodium chloride produced could easily become appreciable. The effect of varying amounts of sodium chloride on the precipitation of manganese oxinate was then studied as follows.

Synthetic samples were prepared that contained amounts of manganese varying from 0.0 to 10.0 mgm. (equivalent to 0.0 to 2.0% on a 0.5 gm. sample of alloy) per 100 ml. of solution. These were prepared from measured amounts of a standard manganese sulphate solution. These amounts were brought up to 75 ml. with distilled water, and 5 gm. of sodium tartrate was added, followed by varying amounts of sodium chloride. These solutions were treated with 18 ml. of 2 *N* sodium hydroxide, diluted to 100 ml., and precipitated by 10 ml. of 5% oxine in alcoholic solution. After bringing to incipient boiling, the solution was allowed to stand 20 min. off the hot plate, filtered, and titrated as described for magnesium. The manganese content was calculated after deducting a correction for traces of magnesium present in the sodium chloride used.

Since more than 200 such tests were made no tabulation is shown in support of Fig. 1, which illustrates the average results obtained. Every point in this graph was calculated from the average of three or more concordant results.

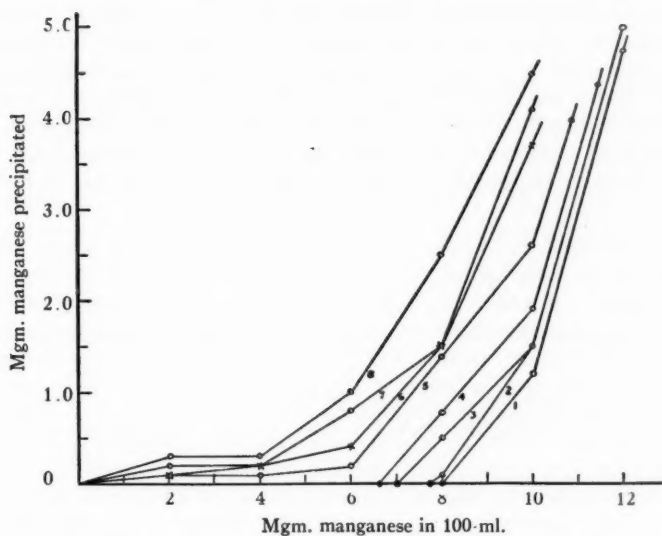


FIG. 1. Salting-out action of sodium chloride on manganese oxinate in tartro-sodic medium

Curve	1	2	3	4	5	6	7	8
Sodium chloride added, gm.	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	15.0	20.0

These results show without doubt that sodium chloride exerts a salting-out effect on manganese oxinate, which should otherwise remain soluble under the conditions used.

From these experiments it was possible to calculate the values in Table VII showing the average error introduced into a magnesium determination (0.5-gm. sample) by the amounts of manganese oxinate salted out. This table shows orders of magnitude rather than usable correction values.

TABLE VII

AVERAGE ERROR INTRODUCED BY MANGANESE AND SODIUM CHLORIDE
IN THE AMOUNTS SHOWN

Manganese present, mgm.	Sodium chloride, gm.								
	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	9.0	10.0	15.0	20.0
	Error absolute in percentage of magnesium								
2.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.007	0.007	0.014	0.02
4.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.007	0.014	0.014	0.02
6.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.007	0.01	0.03	0.05	0.07
8.0	0.00	0.007	0.03	0.06	0.10	0.10	0.10	0.10	0.17
10.0	0.08	0.10	0.10	0.13	0.18	0.24	0.26	0.29	0.31

Incidentally the data in the second column of Table VII support the statement to the effect that in the absence of sodium chloride amounts of manganese less than 8.0 mgm. do not interfere with the determination of magnesium under the conditions used. As a general conclusion it may be inferred that although sodium chloride by itself has no ill effects on the determination of magnesium with oxine in tartro-sodic medium, this compound interferes in the presence of manganese by salting-out the oxinate of this element.

Having confirmed the salting-out theory, the obvious way of obtaining correct results for magnesium was to eliminate sodium chloride from the reaction medium. It was rather difficult to keep the amount below the values shown in Table VII, and therefore it would not be feasible to attempt to do so, in view of the fact that the method was intended for regular use by routine operators. The practical solution of the problem was to eliminate sodium chloride by preventing its formation in the course of the analysis. This was achieved as follows: the residue left after the treatment with sodium hydroxide was dissolved in hydrochloric acid and the solution was evaporated to near dryness; this eliminated hydrochloric and nitric acids, which volatilize easily on heating. This was tried on actual alloy samples with the results shown in Table VIII.

TABLE VIII
RESULTS OBTAINED ON ACTUAL ALLOY SAMPLES

Sample No.	Mn present, %	Mg present, %	Mg found, %	Difference, %
494-A	1.12	0.94	0.94	± 0.00
494-A	1.12	0.94	0.92	+ 0.02
Special	1.20	1.14	1.13	- 0.01
Standard A	1.20	0.85	0.88	+ 0.03
Standard B	1.20	0.85	0.88	+ 0.03
Standard C	1.20	0.85	0.86	+ 0.01
Standard A	1.20	0.85	0.86	+ 0.01
Standard A	1.20	0.85	0.87	+ 0.02
Special	1.20	1.14	1.12	+ 0.02
494-A	1.12	0.94	0.89*	- 0.05
494-A	1.12	0.94	0.90*	- 0.04
19-B	1.00	1.09	1.11	+ 0.02
41431	1.14	1.02	1.01	- 0.01
41431	1.14	1.02	1.02	± 0.00

* Low results due to the occlusion of manganese oxide in the precipitate, caused by overheating the dried salts.

The above results are entirely satisfactory for all practical purposes.

The two results marked with an asterisk call for some explanation. In the table footnote it is stated that these are low owing to occlusion of manganese oxide in the precipitate. When driving out hydrochloric acid by drying, one must be careful not to overheat the residue; which should be clean yellow in colour; if overheated, manganese chloride will easily break down into hydro-

chloric acid (which is volatilized) and difficultly soluble manganese oxide. If any such manganese oxide remains suspended in the solution during the magnesium oxinate precipitation, it will be occluded in the precipitate. When the oxinate is redissolved in hydrochloric acid some chlorine is evolved that eventually reacts with the potassium iodide, liberating some iodine which in turn uses up some thiosulphate, thus leading to low results for magnesium. This makes the evaporation somewhat critical and care should be taken at this point. If it is suspected that the heating has been carried too far, the residue should be taken up with about 1 ml. of concentrated hydrochloric acid and the drying repeated.

In conclusion of this first part of experimental work it may be stated that:

1. In the absence of manganese, magnesium is easily determined in tartro-sodic medium.
2. In the presence of manganese but in the absence of sodium chloride, magnesium may be successfully determined provided the amount of manganese does not exceed 8.0 mgm. per 100 ml. of solution.
3. If more than 6.0 gm. of sodium chloride is present the manganese limit is brought down to 6.0 mgm. per 100 ml.
4. For reliable results, sodium chloride should be eliminated by evaporating off hydrochloric acid before adjusting the pH of the solution for the precipitation of magnesium oxinate.

PART II

It has already been pointed out in the introduction that nickel should not cause any difficulty in the determination of magnesium in tartro-sodic medium. In actual practice it was found that this element did interfere, causing high results for magnesium. Actual analysis of some magnesium oxinate precipitates obtained in the presence of nickel (approximately 10 mgm. per 100 ml.) showed that they contained definite amounts of nickel—of the order of 3.0 mgm. It was first thought that nickel oxinate was salted-out, like manganese oxinate. However, a number of tests showed that when no magnesium was present no nickel could be precipitated. This eliminated the salting-out theory. The next plausible explanation was an adsorption of nickel oxinate on magnesium oxinate. It should be remembered that, given a number of metals, some of which belong to the oxine group and some that do not, and supposing the proper conditions established for a precipitation in tartro-sodic medium and sufficient oxine reagent added, most of these metals will form oxinates that are more or less soluble in sodium hydroxide solution. Theoretically nickel oxinate should be soluble under these conditions. Practical tests have shown this to be the case for nickel when present alone in a given solution up to a content of 15.0 mgm. per 100 ml. In the presence of magnesium, however, the case is somewhat different as shown by Table IX.

TABLE IX

CO-PRECIPITATION OF NICKEL WITH MAGNESIUM OXINATE

No.	Ni present, mgm.	Mg present, mgm.	Mg found, mgm.	Difference, mgm.
1	2.5	Nil	Nil	—
2	5.0	Nil	Nil	—
3	7.5	Nil	Nil	—
4	10.0	Nil	Nil	—
5	15.0	Nil	Nil	—
6	2.5	8.2	8.1	- 0.1
7	5.0	8.2	8.7	+ 0.5
8	7.5	8.2	8.9	+ 0.7
9	10.0	8.2	8.8	+ 0.6
10	15.0	8.2	9.1	+ 0.9

The above results clearly indicate that while nickel alone will not precipitate under these conditions, this metal will definitely interfere with the precipitation of magnesium. Another series of tests was carried out in order to determine the effect of the amount of magnesium present: the results are shown in Table X.

TABLE X

EFFECT OF THE AMOUNT OF MAGNESIUM ON THE CO-PRECIPITATION OF NICKEL

No.	Ni present, mgm.	Ni found, mgm.	Mg present, mgm.	Mg found, mgm.	Corrected Mg found, mgm.
1	10.0	0.4	2.7	2.86	2.7
2	10.0	0.4	2.7	2.96	2.8
3	10.0	0.6	5.4	5.85	5.6
4	10.0	0.6	5.4	5.90	5.65
5	10.0	0.85	8.2	8.63	8.3
6	10.0	0.85	8.2	8.63	8.3
7	10.0	1.5	10.8	11.71	11.1
8	10.0	1.2	10.8	11.79	11.3
9	10.0	4.3	27.0	29.06	27.3
10	10.0	4.9	27.0	29.70	27.7

It should be noted that in Tests 7, 8, 9, and 10 another error is added to that due to nickel oxinate adsorption, and that is co-precipitation or adsorption of the reagent, which becomes appreciable when the amount of magnesium precipitated exceeds 10.0 mgm.

The results of Tables IX and X indicate that:

1. The adsorption of nickel oxinate increases with the amount of nickel present.
2. The adsorption of nickel oxinate increases with the amount of magnesium present.
3. The increase is more rapid as a function of the magnesium concentration than as a function of the nickel concentration.

4. In the presence of more than 2.5 mgm. of nickel the method is not directly applicable to the accurate determination of magnesium.

The obvious corrective measure is the elimination of nickel before undertaking the determination of magnesium, and the most convenient way is the use of an ammonium sulphide separation. Since this is a fairly long operation requiring tedious washings (especially when the amount of sulphides is large), the following technique was found to save considerable time. After removing copper as the sulphide the filtrate is treated with 10 gm. of ammonium chloride, cooled, and ammonium hydroxide is added until a permanent black precipitate appears. A current of hydrogen sulphide is passed into the solution, an additional 10 ml. of ammonium hydroxide is added and the treatment with hydrogen sulphide is continued for five more minutes. The solution and precipitate are introduced into a 250 ml. volumetric flask, which is then filled to the mark with distilled water at 20° C. The contents is well mixed and allowed to settle for a few minutes, after which the solution is filtered on a dry paper into a dry beaker until a little more than 100 ml. has passed through. A suitable aliquot of this filtrate is pipetted into another beaker, boiled to a small volume, and the sulphur is oxidized with bromine water. Ammonium salts are destroyed by boiling with successive 25 ml. portions of a 1 : 1 mixture of hydrochloric-nitric acid, and the solution is finally boiled dry. The residue is redissolved in water containing a few drops of hydrochloric acid and the magnesium oxinate is precipitated in tartro-sodic medium as already described. The results are most satisfactory. It should be noted that this procedure also permits the elimination of zinc or large amounts of manganese, which would otherwise interfere with the determination of magnesium.

Acknowledgment

Thanks are due to The Aluminum Company of Canada Ltd. for permission to publish this paper.

References

1. BERG, R. *Z. anal. Chem.* 70 : 341-347. 1927.
2. BERG, R. *J. prakt. Chem.* 115 : 178-185. 1927.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA 3,3-DIPHÉNYL-1-INDANONE ET DE SES DÉRIVÉS¹

PAR PAUL-E. GAGNON², L. GRAVEL³, ET G.-L. HUOT⁴

Résumé

L'hydrazone de la 3,3-diphényl-1-indanone fut condensée avec l'anhydride acétique et la benzaldéhyde et les deux composés obtenus sont décrits pour la première fois.

La 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone fut traitée par le cyanure de potassium et le dérivé monosodé de l'ester diéthylique de l'acide malonique et donna naissance, dans les deux cas, à la 3,3-diphényl-1-indanone tandis que par réduction elle fournit le 1,1-diphénylindane.

La 2,3,3-triphényl-1-indanone fut préparée, à partir de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone et du benzène. Elle fut oxydée en diphénylphthalide et aussi transformée en 2,3,3-triphényl-2-chloro-1-indanone, qui n'a jamais été signalée. Elle fut aussi obtenue, en même temps que la diphénylindone, à partir de la 3,3-diphényl-2,2-dibromo-1-indanone et du benzène.

Introduction

La 3,3-diphényl-1-indanone et ses dérivés ont fait l'objet de plusieurs travaux (1-4, 6-8).

Il suffit de rappeler que la position toute particulière que le groupe CH_2 occupe dans la molécule confère à la cétone une haute réactivité (7).

Non seulement les atomes d'hydrogène du groupe CH_2 sont facilement remplacés par le brome pour donner un dérivé monobromé et dibromé, mais les atomes monovalents des groupes CH_2 , CHBr et CBr_2 peuvent être enlevés de la molécule; il y a alors migration d'un groupe phényle et formation de diphénylindone (6). La diphénylindone peut additionner du benzène et donner naissance à la 2,3,3-triphényl-1-indanone (5).

L'objet du présent travail était l'étude de réactions de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone et la mise au point d'un procédé rapide de préparation de la 2,3,3-triphényl-1-indanone à partir de ce bromure.

Au début, on se préoccupa de trouver un moyen d'identifier la 3,3-diphényl-1-indanone, qui nous servait de matière première; celle-ci réagit bien avec les réactifs habituels des cétones, mais les points de fusion des composés formés ne sont pas nets, si on ne les prend pas au bloc Maquenne (1).

On essaya de condenser la cétone, dissoute dans le toluène anhydre, avec le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle et le chlorure de benzyle en utilisant successivement le potassium, la pyridine ou le chlorure d'aluminium comme agents de condensation, mais à chaque fois on récupéra la matière première. Il semble que les produits intermédiaires sont instables et régénèrent la cétone par hydrolyse.

¹ Manuscrit reçu sous forme originale le 4 juillet 1945.

Contribution du Département de Chimie, Université Laval, Québec, P.Q., à l'occasion du 25ième anniversaire de la fondation de l'Ecole supérieure de Chimie.

² Directeur des Départements de Chimie et de Génie chimique.

³ Professeur de chimie industrielle.

⁴ Étudiant à l'Ecole des Gradués et boursier de la "Shawinigan Chemicals Limited".

Par condensation de l'hydrazone de la 3,3-diphényl-1-indanone avec l'anhydride acétique, on prépara un dérivé acétylé dont le point de fusion est net. En remplaçant l'anhydride acétique par la benzaldéhyde, on obtint un dérivé benzylidénique qui fond également bien et peut être obtenu pur plus rapidement que le dérivé acétylé.

Malgré que ces dérivés permettent d'identifier assez facilement la 3,3-diphényl-1-indanone, le meilleur moyen de le faire est encore de condenser directement celle-ci avec la benzaldéhyde et de préparer ainsi la 3,3-diphényl-2-benzylidène-1-indanone jaune canari (2).

On pouvait s'attendre à ce que des produits préparés à partir de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone soient instables et régénèrent la 3,3-diphényl-1-indanone sans qu'il y ait migration du groupe phényle. C'est ce qui se produisit en traitant le monobromure par le cyanure de potassium ou le dérivé sodé de l'ester diéthylique de l'acide malonique. Par réduction, le monobromure donna aussi naissance au 1,1-diphénylindane (2).

On a réussi cependant à atteindre le but principal du présent travail, à préparer la 2,3,3-triphényl-1-indanone, à partir du benzène et de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone, en une seule opération, sans transformer au préalable le bromure en diphénylindone. Celle-ci semble se former d'abord au cours de la réaction et réagir ensuite avec le benzène.

On a pu aussi confirmer les résultats obtenus par Koelsch (5), à savoir: 1°) qu'un alcool ne peut pas être préparé à partir de la triphénylindanone par une réaction de Grignard; et 2°) qu'une oxydation au permanganate en solution alcaline détruit complètement la molécule. L'oxydation à l'acide nitrique, densité 1.2, par contre, donna de la diphénylphtalide et le traitement au pentachlorure de phosphore la 2,3,3-triphényl-2-chloro-1-indanone.

En effectuant une réaction de Friedel et Crafts avec la 3-3-diphényl-2-2-dibromo-1-indanone et le benzène, ce n'est pas la 2,2,3,3-tétraphényl-1-indanone mais un mélange de 2,3,3-triphényl-1-indanone et de diphénylindone qui fut obtenu. Ce résultat semble indiquer que la diphénylindone soit le produit intermédiaire de la réaction.

Partie expérimentale

Dérivé acétylé de l'hydrazone de la 3,3-diphényl-1-indanone

On ajouta de l'anhydride acétique (0.8 g.) à une solution d'hydrazone de la 3,3-diphényl-1-indanone (2.2 g.) dans le moins possible d'éther et on agita le mélange. De beaux cristaux se formèrent rapidement. On les recristallisa dans l'éther de pétrole. Rendement, 2 g.; P.F., 220° C.* Calc. pour $C_{23}H_{20}N_2$: C, 81.84; H, 5.80%. Trouvé: C, 81.94; H, 5.77%.

* Les points de fusion ne sont pas corrigés.

Dérivé benzylidénique de l'hydrazone de la 3,3-diphényl-1-indanone

On ajouta de la benzaldéhyde (0.8 g.) à une solution d'hydrazone de la 3,3-diphényl-1-indanone (2 g.) dans le moins possible d'éther et on agita le mélange. On filtra le produit cristallin formé et on le lava à l'éther; P.F., 179° C. Calc. pour $C_{28}H_{22}N_2$: C, 87.00; H, 5.74%. Trouvé: C, 87.05; H, 5.80%.

Action du cyanure de potassium sur la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone

On ajouta du cyanure de potassium (0.3 g.) à une solution de 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone (1.2 g.) dans de l'alcool (95%) et on chauffa le mélange à l'ébullition pendant 15 h. On chassa l'alcool et traita le résidu par de l'éther. On lava la solution étherée à l'eau, la sécha sur du sulfate de sodium et chassa l'éther. Après trois cristallisations dans l'alcool éthylique, le résidu fondait à 131° C. et ne contenait pas de brome. On l'identifia comme étant de la 3,3-diphényl-1-indanone en le condensant avec la benzaldéhyde. L'épreuve du mélange montra que le produit final était identique à la 3,3-diphényl-2-benzylidène-1-indanone (2).

Action du dérivé sodé de l'ester diéthylique de l'acide malonique sur la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone

A de l'alcool éthylique anhydre, on ajouta du sodium (0.38 g.), de l'ester diéthylique de l'acide malonique (2.64 g.) et de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone (6 g.) et on chauffa le mélange pendant trois heures. Du bromure de sodium se déposa. Après avoir filtré à chaud, on laissa refroidir la solution et des cristaux se formèrent. On les purifia par recristallisation dans l'alcool éthylique absolu et on identifia le produit comme étant de la 3,3-diphényl-1-indanone par condensation avec la benzaldéhyde et épreuve du mélange.

Réduction de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone

Dans un ballon à fond rond (500 ml.) muni d'un réfrigérant à reflux et contenant du zinc amalgamé (50 g.), on ajouta une solution de 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone (5 g.) dans de l'acide acétique glacial (150 ml.). On chauffa le mélange jusqu'à ébullition et on ajouta, goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique concentré (150 ml.). Au bout d'une heure, on laissa refroidir et on ajouta de l'éther de pétrole (P.É. 30 à 60° C.). Après décantation, on lava la solution étherée avec une solution de bicarbonate de sodium et ensuite à l'eau et on la sécha sur du sulfate de sodium anhydre. On filtra, chassa le solvant et traita le résidu par de l'alcool méthylique bouillant et du noir animal. Après avoir filtré, on évapora la solution et on obtint un produit blanc cristallin; P.F., 67° C.

L'épreuve du mélange montra que ce produit était identique à la 1,1-diphénylindane (1).

2,3,3-Triphényl-1-indanone

(a) Préparation à partir de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone

On introduisit dans un ballon, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, du benzène anhydre (100 ml.), de la 3,3-diphényl-2-monobromo-1-indanone (6 g.) et du chlorure d'aluminium (6 g.). On chauffa le mélange à 80° C. et le garda à cette température pendant six heures. On le versa alors sur de la glace broyée. On sépara la solution benzénique, la sécha sur du chlorure de calcium et chassa le solvant. On purifia le résidu rougeâtre obtenu par lavage à l'éther et cristallisation dans l'alcool éthylique. Rendement, 4.4 g. (74%); P.F., 194° à 195° C. On essaya d'effectuer une réaction de Grignard en utilisant successivement l'éther éthylique et l'éther *n*-butylique, mais les résultats furent négatifs. Calc. pour $C_{27}H_{20}O$: C, 89.95; H, 5.61%. Trouvé: C, 90.06; H, 5.70%.

(b) Préparation à partir de la 3,3-diphényl-2,2-dibromo-1-indanone

On répéta la préparation décrite précédemment en employant les quantités indiquées entre parenthèses de benzène anhydre (50 ml.), de 3,3-diphényl-2,2-dibromo-indanone (1.0 g.) et de chlorure d'aluminium (1.0 g.). On obtint un produit qu'on lava à l'éther. On le cristallisa dans l'acide acétique et on l'identifia avec la 2,3,3-triphényl-1-indanone, obtenue précédemment en prenant le point de fusion d'un mélange. On évapora ensuite la solution étherée de lavage et on obtint un produit rouge qui fut purifié par deux cristallisations dans l'éther de pétrole. L'épreuve du mélange montra que cette substance était identique à la diphenylindone; P.F., 144° à 148° C.

2,3,3-Triphényl-2-monochloro-1-indanone

On chauffa un mélange de 2,3,3-triphényl-1-indanone (3 g.) et de pentachlorure de phosphore (6 g.) à feu nu pendant 10 min. et on le jeta sur de la glace broyée. Le produit huileux formé se solidifia rapidement. On le pulvérisa et le lava à l'eau. Rendement, produit brut, 3.2 g. (97%). Après deux cristallisations dans l'alcool, le rendement, produit purifié, était de 2.2 g.; P.F., 161° à 162° C. Calc. pour $C_{27}H_{19}OCl$: Cl, 8.96%. Trouvé: Cl, 9.12%.

Oxydation de la 2,3,3-triphényl-1-indanone

On essaya d'oxyder la 3,3,2-triphényl-1-indanone par le permanganate de potassium en solution alcaline en employant successivement l'équivalent de 1, 2, 3 et 4 atomes d'oxygène. Les résultats obtenus confirment ceux de Koelsch (5), à savoir, que la molécule de 2,3,3-triphényl-1-indanone est complètement détruite. Cependant en oxydant par l'acide nitrique, on peut obtenir de la diphenylphthalide. On chauffa à l'ébullition pendant 16 h. un mélange de 2,3,3-triphényl-1-indanone et d'acide nitrique, densité, 1.2, et on le versa sur de la glace broyée. On cristallisa le produit solide formé dans l'alcool éthylique et on l'identifia comme étant de la diphenylphthalide; P.F., 121° C. Calc. pour $C_{20}H_{14}O_2$: C, 83.92; H, 4.89%. Trouvé: C, 83.85; H, 4.97%.

Remerciements

Les auteurs désirent exprimer leurs sincères remerciements et profonde gratitude au président et aux directeurs de la "Shawinigan Chemicals Limited" pour leur aide en accordant une bourse de recherches à l'un d'eux, G.-L. Huot.

Bibliographie

1. GAGNON, P. *Ann. chim. (Sér. 10)* 12 : 296-343. 1929.
2. GAGNON, P. E., et CHARETTE, L. P. *Can. J. Research, B*, 19 : 275-290. 1941.
3. GAGNON, P. E., GRAVEL, L., et AMIOT, L. P. *Can. J. Research, B*, 22 : 32-44. 1944.
4. GAGNON, P. E., HUDON, R., CANTIN, I., et GANAS, J. *Trans. Roy. Soc. Can.* III, 33 : 47-58. 1939.
5. KOELSCH, C. F. *J. Org. Chem.* 3 : 456-461. 1938.
6. MOUREU, C., DUFRAISSE, C., et BAYLOCQ, F. *Bull. soc. chim. (Sér. 4)* 43 : 1371-1380. 1928.
7. MOUREU, C., DUFRAISSE, C., et DEAN, P. M. *Bull. soc. chim. (Sér. 4)* 43 : 1367-1371. 1928.
8. MOUREU, C., DUFRAISSE, C., et GAGNON, P. *Compt. rend.* 189 : 217-218. 1929.

ÉTUDE DES HUILES ESSENTIELLES TIRÉES DES FEUILLES DE QUELQUES CONIFÈRES DU QUÉBEC¹

PAR J. RISI² ET M. BRÛLÉ³

Résumé

Les huiles volatiles des feuilles de thuya (*Thuja occidentalis* L.), de pin blanc (*Pinus Strobus* L.), de sapin baumier (*Abies balsamea* (L.) Mill.), d'épinette noire (*Picea mariana* (Mill.) B. S. P.) et de pruche (*Tsuga canadensis* (L.) Carr.) ont été étudiées en fonction des propriétés physico-chimiques et des conditions de la distillation à la vapeur d'eau. L'étude des rendements en huile a été faite en fonction des conditions de la récolte, du mode de préparation des rameaux, de la pression de vapeur, de la compacité de la charge, de l'habitat et de l'âge des arbres, ainsi que de la saison. D'une façon générale, la qualité des huiles de feuilles de conifères du Québec, telle que définie par leurs propriétés physico-chimiques, se compare avantageusement aux huiles tirées des mêmes espèces dans d'autres pays ou régions. L'huile de sapin baumier est cependant inférieure, mais les huiles d'épinette et de pruche équivalent en qualité l'huile de sapin de Sibérie (*Abies sibirica*).

Introduction

La première étude expérimentale sur la distillation d'huiles essentielles forestières entreprise dans la province de Québec date de 1938. Dans son "Rapport sur un essai de distillation d'huile de cèdre à Duchesnay", H. Roy* étudie le rendement en huile de cèdre obtenu dans la distillation à la vapeur d'eau sous pression atmosphérique. A cause de certaines imperfections de l'appareil employé et des conditions locales défavorables en ce qui concerne la récolte des branches, le rendement en huile n'était que de 0.2% et son coût de revient tout à fait prohibitif.

En raison de la grande importance que présente l'utilisation économique des branches de conifères dans les chantiers forestiers au double point de vue de la sylviculture et de la protection contre le feu et les épidémies, il était donc opportun de vérifier d'abord ces données et d'étendre ensuite ces recherches à d'autres huiles essentielles forestières dont le marché est actuellement excellent. Le présent travail, entièrement exécuté au Laboratoire des Produits forestiers à Duchesnay, Co. Portneuf, Québec, a été rendu possible grâce à la généreuse collaboration des autorités du Ministère des Terres et Forêts de la province de Québec. Les auteurs désirent leur exprimer ici la plus vive gratitude pour l'encouragement précieux qu'elles n'ont cessé de leur manifester au cours de ces investigations.

¹ Manuscrit reçu le 4 avril 1945.

Contribution du Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, P.Q., et du Laboratoire des Produits forestiers, Ministère des Terres et Forêts, Duchesnay, P.Q., à l'occasion du 25ième anniversaire de la fondation de l'Ecole supérieure de Chimie.

² Professeur de Chimie organique et directeur du Laboratoire des Produits forestiers.

³ Etudiant gradué.

* Ministère des Terres et Forêts, Québec. 1938. Rapport non publié.

Matériel et méthode de travail

A la suite d'un travail préliminaire qui avait pour but d'éliminer les huiles de conifères dont le rendement était insuffisant ou dont les propriétés manquaient d'intérêt commercial, les huiles de feuilles des espèces suivantes ont été étudiées de façon plus complète:

Thuya ("Cèdre")	<i>Thuja occidentalis</i> L.
Pin blanc	<i>Pinus Strobus</i> L.
Sapin baumier	<i>Abies balsamea</i> (L.) Mill.
Epinette noire	<i>Picea mariana</i> (Mill.) B.S.P.
Pruche	<i>Tsuga canadensis</i> (L.) Carr.

Les rameaux coupés en forêt ont été distillés en partie dans les 48 h. après la récolte, en partie conservés dans un hangar à l'abri du soleil pendant des périodes de temps variables. On n'a employé que les rameaux ayant un diamètre maximum de $\frac{1}{2}$ pouce. Dans certains cas ils ont été distillés tels quels, mais dans la plupart des cas ils ont été hachés dans un hache-paille juste avant la distillation, dans le but de briser les conduits oléifères des feuilles. Le matériel haché permettait en plus d'obtenir une meilleure compacité de la charge dans l'alambic.

La distillation a été faite dans certains cas à la vapeur d'eau sous pression atmosphérique, dans d'autres à la vapeur vive sous une pression variant de 5 à 25 livres au pouce carré.

La distillerie expérimentale comprenait:

A—Une chaudière à vapeur verticale.

B—Un alambic en tôle de cuivre, à fond et couvert coniques, d'une capacité totale de 92 gal. et portant à tous les 10 pouces une étagère trouée dans le but de mieux distribuer la charge de rameaux et d'obtenir une circulation plus uniforme de la vapeur. Dans la partie conique inférieure de l'appareil il y avait deux circuits de serpentins, l'un fermé pour chauffer à la vapeur indirecte l'eau qui fut maintenue à un niveau constant dans le fond de l'alambic, l'autre un serpentín troué pour la distillation à la vapeur vive.

C—Un condenseur formé par un serpentín de cuivre, refroidi à l'eau courante.

D—Un vase florentin de forme classique pour la décantation automatique de l'huile. L'eau condensée saturée d'huile fut injectée dans la chaudière et employée de nouveau pour distiller des huiles de la même espèce.

Méthodes analytiques

L'analyse des huiles comprenait les déterminations suivantes: le poids spécifique, la rotation spécifique, l'indice de réfraction, la marge d'ébullition, la solubilité dans l'alcool éthylique, l'indice d'acide, l'indice d'ester et l'indice de saponification. Les méthodes employées furent celles de Gildemeister-Hoffman (2) et de l'A.O.A.C. (1) respectivement.

Résultats

L'interprétation des résultats obtenus conduit aux conclusions suivantes:

1. Variation du rendement avec les conditions de la récolte

Le Tableau I compare les résultats de quelques distillations faites sur du matériel frais ou conservé pendant quelques temps, les distillations ayant été faites dans des conditions comparables. On peut en conclure que la conservation des rameaux pendant quelques semaines, en automne et en

TABLEAU I
VARIATION DU RENDEMENT AVEC LES CONDITIONS DE LA RÉCOLTE

Echant. N°	Espèce	Date de la récolte	Date de la distillation	Préparation des rameaux	Pression de vapeur	Rendement, %
18 6	Thuya	3.8.42	27.10.42	Hachés	Atmosph.	0.60
	Thuya	14.7.42	21.7.42	Hachés	Atmosph.	0.60
2 33	Pin	15.1.42	9.7.42	Hachés	Atmosph.	0.17
	Pin	8.1.43	12.1.43	Hachés	Atmosph.	0.49

hiver, ne diminue pas sensiblement le rendement, tandis qu'un intervalle de temps entre la récolte et la distillation, suffisamment long pour dessécher les feuilles, compromet sérieusement le rendement. La conservation des feuilles pendant une période raisonnable et dans une saison qui les garde à l'état vert, ne paraît donc pas affecter le rendement.

2. Variation du rendement avec les conditions de préparation des rameaux

Le Tableau II présente les résultats de quelques distillations faites avec des rameaux entiers et hachés dans des conditions comparables. Il en ressort que les rameaux préalablement hachés donnent dans tous les cas un meilleur rendement. Cela est non seulement dû au fait que l'extraction de l'huile des conduits oléifères brisés est plus facile, mais le hachage permet aussi de charger de 25 à 50% de plus de matériel dans l'alambic; or, il est évident qu'un chargement plus compact empêche la vapeur de se frayer des

TABLEAU II
VARIATION DU RENDEMENT AVEC LES CONDITIONS DE PRÉPARATION DES RAMEAUX

Echant. N°	Espèce	Préparation des rameaux	Pression de vapeur	Rendement, %
5 6	Thuya	Non hachés	Atmosph.	0.50
	Thuya	Hachés	Atmosph.	0.60
26 28	Thuya	Non hachés	Atmosph.	0.38
	Thuya	Hachés	Atmosph.	0.50
1 33	Pin	Non hachés	Atmosph.	0.20
	Pin	Hachés	Atmosph.	0.49
14 23	Pruche	Non hachés	25 lb./p.c.	0.28
	Pruche	Hachés	25 lb./p.c.	0.34
20 25	Thuya	Feuilles seulement	10 lb./p.c.	0.44
	Thuya	Rameaux non hachés	10 lb./p.c.	0.26

"canaux" de moindre résistance et d'échapper sans entrer en contact direct avec toute la charge de l'appareil. La comparaison des échantillons Nos 20 et 25 démontre de plus que la distillation des feuilles débarrassées des tissus lignifiés donne un meilleur rendement que celle des rameaux complets. Cependant dans la pratique industrielle il doit être à peu près impossible de réaliser cette condition avantageuse à cause des frais d'effeuillage trop élevés.

3. Variation du rendement avec la pression de vapeur

Avec des charges allant jusqu'à 120 livres de rameaux, la distillation à la vapeur d'eau sous pression atmosphérique donnait en général d'aussi bons rendements que la distillation sous une pression de vapeur variant de 5 à 25 livres au pouce carré. Mais ce qui est vrai pour l'échelle expérimentale n'est pas nécessairement vrai pour les distillations industrielles dans des alambics contenant une charge de plusieurs mille livres. Bien au contraire, en voulant distiller de telles charges à la vapeur d'eau sous pression atmosphérique ou peu élevée, il y aurait sûrement une trop forte condensation de vapeur dans l'appareil même et on aurait de la difficulté à obtenir un courant de vapeur assez vif pour entraîner les huiles essentielles de façon convenable. Afin de confirmer ce raisonnement, des rameaux de sapin ont été distillés dans un appareil de laboratoire d'une capacité d'un gallon, avec de la vapeur à 40 livres de pression; le rendement en huile variait de 1.0 à 1.5%. Une telle pression de vapeur devrait donc donner de bons rendements dans la pratique industrielle. Par contre, une pression encore plus élevée aurait probablement pour effet de décomposer certains ingrédients volatiles particulièrement sensibles à l'action de hautes températures. Pour chaque sorte d'huile il y a donc un juste équilibre à établir entre la pression (température) de la vapeur et la qualité de l'huile.

4. Variation du rendement avec la compacité de la charge

Le Tableau III illustre la relation entre le rendement en huile et la compacité de la charge, les distillations ayant été faites dans des conditions comparables. Il prouve ce qui a déjà été dit plus haut, à savoir que le chargement compact augmente le rendement par le fait que le contact de la vapeur avec les rameaux est plus uniforme dans toutes les parties de l'alambic et que la vapeur peut plus difficilement se frayer des "canaux" d'échappement.

TABLEAU III
VARIATION DU RENDEMENT AVEC LA COMPACITÉ DE LA CHARGE

Echant. N°	Espèce	Compacité de la charge	Pression de vapeur, lb.	Rendement, %
57	Thuya	Foulée	8	0.77
63	Thuya	Non foulée	8	0.34
67	Sapin	Foulée	10	0.81
64	Sapin	Non foulée	8	0.53
68	Pin	Foulée	10	0.80
65	Pin	Non foulée	10	0.48
51	Epinette	Foulée	20	0.39
48	Epinette	Non foulée	20	0.36

5. Variation du rendement avec l'habitat des arbres

Le Tableau IV fait ressortir la relation entre le rendement en huile de rameaux provenant d'arbres poussés en pleine forêt et d'arbres isolés et ensoleillés, comme toujours distillés dans les mêmes conditions. On peut en conclure que les rameaux d'arbres isolés et ensoleillés sont plus riches en huiles essentielles que ceux des arbres poussés en pleine forêt.

TABLEAU IV
VARIATION DU RENDEMENT AVEC L'HABITAT DES ARBRES

Echant. N°	Espèce	Habitat	Pression de vapeur, lb.	Rendement, %
74	Pin	Isolé	10	1.01
80	Pin	Pleine forêt	10	0.51
23	Pruche	Isolé	25	0.34
14	Pruche	Pleine forêt	25	0.28

6. Variation du rendement avec l'âge des arbres

Le Tableau V illustre les relations entre l'âge des arbres et le rendement en huile dans des distillations faites dans des conditions semblables. Il démontre clairement que les jeunes arbres donnent en général un meilleur rendement que les plus vieux. Cette constatation est conforme à l'opinion généralement exprimée dans la littérature scientifique. Il faut ajouter cependant que dans certains cas la distillation de vieux rameaux a donné d'excellents rendements en huile.

TABLEAU V
VARIATION DU RENDEMENT AVEC L'ÂGE DES ARBRES

Echant. N°	Espèce	Age de l'arbre, ans	Pression de vapeur, lb.	Rendement, %
52	Thuya	15	5	0.50
63	Thuya	30	8	0.34
30	Sapin	15	10	0.68
76	Sapin	110	10	0.40
74	Pin	50	10	1.01
68	Pin	75	10	0.80
24	Épinette	25	25	0.42
31	Épinette	45	25	0.21

7. Variation du rendement avec les saisons

La Fig. 1 met en lumière les relations entre le rendement et les saisons. Les échantillons typiques qui ont été choisis pour la composition de ce graphique ont tous été distillés dans des conditions comparables en ce qui concerne la pression de vapeur et la compacité de la charge. Il en ressort clairement que le maximum de rendement s'obtient généralement au cours des mois d'hiver, de janvier à mars. Une deuxième période de bons rendements, quoiqu'inférieurs à ceux de la période précédente, se manifeste au cours de l'automne, de septembre à novembre. Les plus faibles rendements s'obtien-

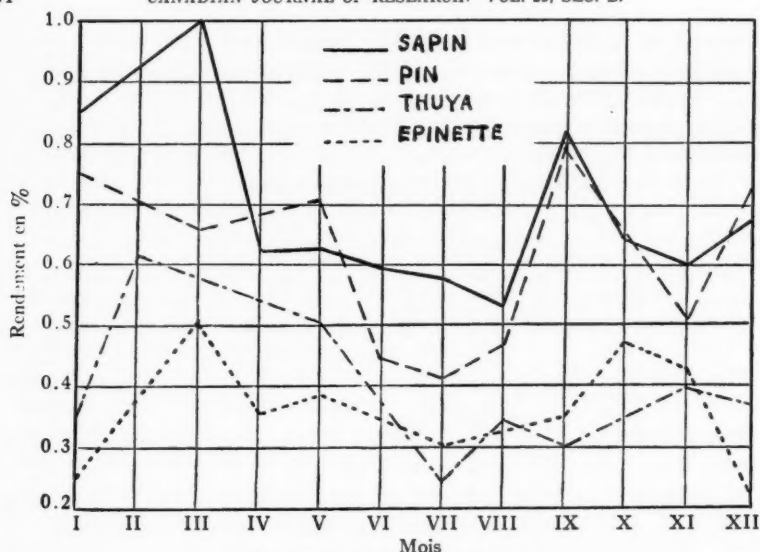


FIG. 1. Variation du rendement avec les saisons.

nent en été, de mai à août. La période du grand maximum de rendement précède donc la période de grande activité cambiale au printemps, tandis que la période du petit maximum succède à celle de la formation du bois d'automne. Ces corrélations frappantes pourraient peut-être intéresser les physiologistes.

8. Moyenne des rendements en huile

Le Tableau VI reproduit les rendements moyens obtenus dans 64 distillations expérimentales. A titre de comparaison on y trouve aussi les rendements indiqués pour les mêmes espèces par les principales références d'origine européenne (2) et américaine (7). Dans l'ensemble, les rendements moyens des feuilles de conifères du Québec se comparent avantageusement avec les rendements obtenus ailleurs à partir des mêmes espèces. Ceux du sapin et du pin paraissent être supérieurs, alors que ceux de l'épinette et de la pruche sont inférieurs à la moyenne mentionnée par la référence américaine.

TABLEAU VI
RENDEMENTS MOYENS EN HUILE

Huile de	Nombre de distillations	Rendement moyen, %	Rendements comparatifs	
			Référence européenne (2)	Référence américaine (7)
Thuya	19	0.45	0.4 à 0.65%	0.5%
Sapin	14	0.65	{ Haché: 0.56% Entier: 0.2 à 0.3%	—
Pin	16	0.58	0.3%	0.09 à 0.4%
Épinette	11	0.35%	0.25 à 0.57%	0.6%
Pruche	4	0.22	—	0.40%

D'autre part, dans une étude systématique des facteurs qui influencent le rendement, il était nécessaire de choisir parfois des conditions nettement défavorables, de sorte que les moyennes obtenues ne représentent sûrement pas les rendements auxquels on peut s'attendre dans la pratique industrielle qui est en mesure de réaliser plutôt un ensemble de conditions favorables. Il est donc permis de croire que les rendements moyens à obtenir avec nos essences dans des distilleries bien organisées oscilleront selon les endroits entre les limites suivantes: thuya 0.6 à 1.0%, sapin 1.0 à 1.4%, pin 0.6 à 1.0%, épinette 0.5 à 0.7%, pruche 0.4 à 0.6%. De tels rendements ont été régulièrement obtenus dans de bonnes conditions et on peut les considérer comme satisfaisants au point de vue commercial.

9. Propriétés physico-chimiques des huiles

Le Tableau VII reproduit les valeurs moyennes, maxima et minima de quelques propriétés physico-chimiques des huiles obtenues.

TABLEAU VII
VALEURS MOYENNES, MAXIMA ET MINIMA DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ÉTUDIÉES

Huile de	Nombre d'échantillons	Indice de réfraction à 20° C.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$	Indice d'acide	Indice d'ester	Indice de saponification	Poids spécifique à 15° C.	Marge d'ébullition, ° C.	Solubilité dans l'alcool à 90%
<i>Thuya</i>									
Moyenne	19	1.4595	-12.15	0.96	30.2	31.2	0.9192	177 à 207	0.4
Maximum		1.4687	-16.3	1.43	69.5	70.3	0.9232	215	0.6
Minimum		1.4540	-5.1	0.71	14.0	15.4	0.9102	170	0.2
<i>Sapin</i>									
Moyenne	14	1.4754	-23.5	0.60	29.9	30.5	0.8828	161 à 195	5.4
Maximum		1.4779	-26.5	0.85	46.6	47.2	0.8890	163	7.2
Minimum		1.4727	-20.5	0.45	18.2	18.7	0.8800	155	4.2
<i>Pin</i>									
Moyenne	14	1.4752	-21.5	0.73	11.5	12.2	0.8688	159 à 195	7.6
Maximum		1.4776	-26.0	2.42	23.5	24.1	0.8957	160	9.0
Minimum		1.4730	-13.1	0.31	4.8	5.1	0.8500	156	6.2
<i>Epinette</i>									
Moyenne	11	1.4697	-33.7	1.59	97.0	98.6	0.9141	160 à 221	0.7
Maximum		1.4722	-41.8	2.44	133.1	135.3	0.9260	164	1.2
Minimum		1.4666	-25.8	0.99	57.2	59.6	0.9070	155	0.4
<i>Pruche</i>									
Moyenne	4	1.4702	-23.5	1.31	105.4	106.7	0.9178	162 à 220	0.3
Maximum		1.4766	-24.4	2.14	125.3	126.6	0.9387	165	0.6
Minimum		1.4671	-22.0	0.74	67.6	68.3	0.9090	160	0.2

Le Tableau VIII compare la moyenne des propriétés physico-chimiques des huiles de feuilles de conifères du Québec avec les valeurs données dans la littérature pour les mêmes espèces par les principales références d'origine canadienne (3), américaine (7) et européenne (2). Quoique ce tableau soit loin d'être complet faute de références de comparaison, il n'en ressort pas moins que la qualité des huiles étudiées se compare avantageusement avec celle des huiles tirées des mêmes espèces dans d'autres pays ou d'autres régions.

TABLEAU VIII

COMPARAISON DE LA MOYENNE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES DE FEUILLES DE CONIFÈRES DU QUÉBEC AVEC LES VALEURS DONNÉES POUR LES HUILES D'ORIGINE CANADIENNE (3), AMÉRICAINNE (7) ET EUROPÉENNE (2)

Huile de	Indice de réfraction à 20° C.	Rotation spécifique $[\alpha]_D$	Indice d'acide	Indice d'ester	Indice de saponification	Poids spécifique 15° C.	Marge d'ébullition, ° C.	Solubilité dans l'alcool à 90%
<i>Thuja</i>								
Québec	1.4595	-12.15	0.96	30.2	31.2	0.9192	177 à 207	0.4
Réf. canadienne	—	-5 à -14	—	—	—	0.915 à 0.935	160 à 250	—
Réf. américaine	—	—	—	—	—	0.915 à 0.930	—	—
Réf. européenne	—	-5 à -14	0.6	20.6	21.2	0.915 à 0.935	160 à 250	3 à 4 (70%)
<i>Sapin</i>								
Québec	1.4754	-23.5	0.60	29.9	30.5	0.8828	161 à 195	5.4
Réf. américaine	—	—	—	—	—	0.8881 (20°)	—	—
Réf. européenne	—	-28.9	—	—	—	0.8881 (20°)	160 à 210	—
<i>Pin</i>								
Québec	1.4752	-21.5	0.73	11.5	12.2	0.8688	159 à 195	7.6
Réf. américaine	—	—	—	—	—	0.9012	—	—
Réf. européenne	1.4827	-19.85	—	8.6	—	0.9012	155 à 285	—
<i>Épinette</i>								
Québec	1.4697	-33.7	1.59	97.0	98.6	0.9141	160 à 221	0.7
Réf. américaine	—	—	—	—	—	0.9274 (19°)	—	—
Réf. européenne	—	—	—	—	—	0.9274 (19°)	—	—
<i>Pruche</i>								
Québec	1.4702	-23.5	1.31	105.4	106.7	0.9178	162 à 220	0.3
Réf. américaine	—	—	—	—	—	0.9288 (20°)	—	—
Réf. européenne	—	-21 à -24	—	—	—	0.907 à 0.913	150 à ?	—

On peut particulièrement noter que l'huile de feuilles de thuya est plus riche en esters (calculés comme acétate de bornyle) que les huiles de la même espèce d'origine étrangère. Par contre, il n'en est pas ainsi pour l'huile de sapin baumier. Son indice d'ester moyen (29.9) indique une teneur de seulement 10.5% en acétate de bornyle, l'ingrédient le plus précieux au point de vue commercial, et ses valeurs maximum et minimum se fixent à 6.3 et 16.3% respectivement. On sait par ailleurs que l'huile de sapin de Sibérie (*Abies sibirica*) contient de 29 à 40% d'acétate de bornyle. Malgré le rendement intéressant que donne notre sapin baumier, la concurrence de l'huile de sapin de Sibérie reste toujours à craindre, du moins en temps normal. D'autre part, les huiles d'épinette et de pruche du Québec pourront fort bien rivaliser avec l'huile sibérienne, la première ayant une teneur en acétate de bornyle variant entre 20 et 47%, avec une moyenne de 34%, tandis que l'huile de pruche contient de 24 à 44% d'acétate de bornyle, avec une moyenne de 37%.

Les solubilités dans l'alcool, telles qu'indiquées dans les Tableaux VII et VIII, laissent deviner quelque peu la composition qualitative des huiles en question. Les huiles de sapin et de pin contiennent en majeure partie des hydrocarbures terpéniques, tandis que les autres huiles renferment des

quantités plus considérables d'alcools et d'esters (huiles de pruche et d'épinette) ou de cétones (huile de thuya), ces dérivés oxygénés étant plus facilement solubles dans un mélange d'alcool et d'eau que les hydrocarbures terpéniques.

Le Tableau IX énumère les principaux ingrédients qui se rencontrent dans les huiles de feuilles de conifères étudiées dans ce travail et il indique en même temps les auteurs qui en ont déterminé la composition qualitative.

TABLEAU IX
COMPOSITION QUALITATIVE DES HUILES DE FEUILLES DE CONIFÈRES

Huile de	Principaux constituants	Auteurs
<i>Thuya</i>	<i>d</i> - α -Pinène, <i>l</i> -fenchone, <i>d</i> -thujone, <i>l</i> -bornéol et ses esters	Wallach (9, 10, 11)
<i>Sapin</i>	<i>l</i> - α -Pinène, acétate de bornyle	Hunkel (5)
<i>Pin</i>	<i>l</i> - α -Pinène, esters non identifiés	Kremers (6) Tröger et Beutin (8)
<i>Epinette</i>	Acétate de bornyle, terpènes	Hanson et Babcock (4)
<i>Pruche</i>	Acétate de bornyle, <i>l</i> - α -pinène, sesquiterpènes non identifiés	Hanson et Babcock (4)

Bibliographie

1. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. Official and tentative methods of analysis. 5th ed. A.O.A.C., Washington, D.C. 1940.
2. GILDEMEISTER, E. et HOFFMAN, F. Die ätherischen Öle. 2. Auflage, Vol. I. Schimmel et Co., Leipzig. 1910.
3. GREAVES, C. Cedar leaf oils. A review of the available information. Forest Products Laboratories of Canada, Ottawa. 1939.
4. HANSON, R. E. et BABCOCK, E. N. J. Am. Chem. Soc. 28 : 1198-1200. 1906.
5. HUNKEL, A. Am. J. Pharm. 67: 9. 1895.
6. KREMERS, E. Pharm. Rev. 17 : 507. 1899.
7. SCHORGER, A. W. The conifer leaf oil industry. Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Mimeo. R-272. 1916.
8. TRÖGER, J. et BEUTIN, A. Arch. Pharm. 242 : 521-532. 1904.
9. WALLACH, O. Ann. 272 : 99-125. 1892.
10. WALLACH, O. Ann. 275 : 145-183. 1893.
11. WALLACH, O. Ann. 353 : 209-227. 1907.

LES AMYLASES DES MICRO-ORGANISMES¹

PAR ELPHÈGE BOIS² ET JEAN SAVARY³

Sommaire

Seize micro-organismes dont six du genre *Bacillus*, trois du genre *Phytomonas* et sept du genre *Actinomyces*, hydrolysent l'amidon sans formation de sucrose. Le *Phytomonas destructans* produit du glucose et de l'amylotriose. L'*Actinomyces microflavus* produit du gentiobiose. D'où la reconnaissance d'une glucogène-amyrase, d'une amylotrigène-amyrase, et d'une gentiobiogène-amyrase.

Introduction

Les difficultés rencontrées dans l'étude de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon proviennent en grande partie de l'origine des amylases utilisées. Dans les milieux biologiques d'où on les extrait couramment: feuilles, fruits, organes ou tissus, leur activité est souvent conditionnée par le travail des autres enzymes qui les accompagnent, comme nous l'avons vu dans le cas des patates (4).

La source d'amyrase la moins complexe et aussi la moins abondante est la sève de certains arbres, l'érable et le bouleau, par exemple. Malheureusement la récolte de cette sève dépend de plusieurs facteurs, entre autres: une période de courte durée avec des conditions de température qui ne sont pas toujours favorables. De plus sa conservation présente de grands inconvénients.

Ce sont déjà des raisons suffisantes pour diriger nos recherches vers les amylases des micro-organismes. Mais nous étions surtout intéressés à trouver, chez ces êtres vivants, une source de sucrogène-amyrase qui permettrait de transformer l'amidon en sucrose. C'est pourquoi nous avons d'abord cherché le sucrose et l'invertase dans les cultures microbiennes. Par la suite nous avons reconnu l'existence de quelques nouvelles amylases.

Partie expérimentale

Les Micro-organismes

Seize cultures de micro-organismes reconnus comme hydrolysant l'amidon dans les milieux de laboratoire furent mises à l'étude. Six sont du genre *Bacillus* et portent les N^{os} 2, 3, 4, 6, 9, 10. Trois sont du genre *Phytomonas* portant les N^{os} 1, 7, 20. Sept cultures sont du genre *Actinomyces*: les N^{os} 11, 12, 15, 16, 19, 22 et 25.

Ces cultures font partie de la collection du Département de Biochimie. Celles des genres *Bacillus* et *Phytomonas* ont été isolées aux cours des travaux

¹ Manuscrit reçu le 4 avril, 1945.

Contribution du Département de Biochimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, à l'occasion du 25^{ième} anniversaire de la fondation de l'Ecole supérieure de chimie.

² Professeur de biochimie.

³ Etudiant gradué, Université Laval, Boursier du National Research Council of Canada, 1942-43. Présentement chez Laboratoire Nadeau, Montréal.

de laboratoire et identifiées suivant: *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, 4th ed. Celles du genre *Actinomyces* proviennent de l'*American Type Culture*.

Les souches microbiennes sont constituées de cultures pures sur le milieu suivant: amidon, 10 g.; peptone, 3 g.; gélose, 15 g.; eau, 1000 ml.

Milieux de culture et préparation des jus enzymatiques

Pour la reconnaissance des enzymes et des produits d'hydrolyse de l'amidon, il y a avantage à n'employer que des milieux de culture simples. Nous avons donc essayé les deux milieux suivants. Le premier était composé de: sulfate d'ammonium, 1 g.; phosphate dipotassique, 1 g.; amidon, 10 g.; sulfate de magnésium, 6.5 g.; eau, 1000 ml.

Le second contenait: chlorure d'ammonium, 4 g.; amidon, 10 g.; eau, 1000 ml. Cependant aucun de ces milieux ne s'est montré favorable au développement de nos micro-organismes, malgré l'addition de préparations commerciales de vitamines.

C'est avec un milieu constitué de: amidon, 10 g.; extrait de viande, 1 g.; eau, 1000 ml. que nous avons poursuivi notre travail, ce milieu permettant un développement normal de nos micro-organismes.

Ces micro-organismes sont doncensemencés dans 200 ml. de ce bouillon amidonné et maintenu à la température la plus favorable (20° C. ou 37° C. suivant le cas), pendant une durée qui est déterminée par la disparition de la coloration du milieu avec une solution d'iode.

Ces bouillons sont ensuite passés à travers un filtre Seitz-Uhlenhuth et recueillis directement dans des sacs de cellophane: ce qui permet de les concentrer à la température de la chambre et de les dialyser sans dangers de contamination et sans l'addition d'antiseptiques. Tous les jus ainsi débarrassés des micro-organismes hydrolysent l'amidon; cela démontre la présence d'ecto-amylases. D'autre part, nous avons constaté que la dialyse de ces jus diminuait considérablement l'activité amylolytique, et même dans certains cas, l'annulait complètement. C'est donc avec les filtrats non dialysés et concentrés de 200 à 25 ml. (en maintenant les sacs de cellophane à la température de la chambre, dans un courant d'air) que nous avons continué notre travail. Dans les expériences qui suivent nous employons, pour le dosage des sucres, la méthode colorimétrique décrite par l'un de nous (10).

Recherche de l'invertase

Les enzymes concentrées sont mises en présence d'une solution de sucrose à 1%, dans les proportions suivantes: solution de sucrose à 1%, 10 ml.; enzymes concentrées, 1 ml.; tampon au phosphate, 1 ml. Le pH final est de 5.0. Une première détermination du pouvoir réducteur est effectué immédiatement, sur 1 ml. du mélange; puis une seconde, après un séjour de 24 h. à la température de la chambre. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

Ce Tableau I nous fait voir qu'il n'y a pas d'augmentation de pouvoir réducteur dans l'espace de 24 h., le sucrose n'a pas été hydrolysé, et il faut conclure à l'absence d'invertase dans toutes nos cultures.

TABLEAU I
POUVOIR RÉDUCTEUR DANS LA RECHERCHE DE L'INVERTASE

Micro-organismes	0 h. mgm. de sucre interverti	Après 24 h., mgm.	Micro-organismes	0 h. mgm. de sucre interverti	Après 24 h., mgm.
1	1.8	1.9	12	3.3	3.35
2	3.2	3.1	15	2.1	2.2
3	3.1	3.2	16	3.6	3.5
4	3.5	3.2	19	2.3	2.3
6	5.5	5.5	20	Pas de pouvoir réducteur	
7	6.4	6.4			
9	5.15	5.3	22		1.8
10	3.95	4.0	25	1.75	
11	2.28	2.3		1.8	1.8

Recherche du sucrose

Des aliquotes de 1 ml. des jus concentrés sont tamponnées à pH 4.5 et additionnées: a) d'une solution d'invertase active et concentrée—1 ml.: b) d'une solution d'invertase bouillie; toutes ces aliquotes sont étendues à 25 ml. Après un séjour de 24 h. à la température de la chambre, le dosage du sucre interverti, sur des prises de 2 ml. donne des résultats analogues à ceux du Tableau I.

Tout comme dans le cas précédent, l'augmentation du pouvoir réducteur est nulle; ce qui indique qu'il n'y a pas eu de sucrose formé dans l'hydrolyse de l'amidon par les micro-organismes étudiés.

LES AUTRES AMYLASES

Parmi nos micro-organismes, la souche N° 1 identifiée comme étant le *Phytomonas destructans*, et la souche N° 16, *Actinomyces microflavus*, se sont montrées d'une activité amylolytique remarquable. Nous avons donc poussé davantage l'étude des produits d'hydrolyse d'un bouillon amidonné à 5% et contenant 5 pour mille de peptone, en préparant les osazones par la méthode de Fischer (5, p. 270).

Phytomonas destructans

La préparation des osazones avec le bouillon dans lequel a cultivé cet organisme nous donne deux produits bien différenciés:

1. La glucosazone, insoluble dans l'eau chaude, et de point de fusion 201 à 202° C., au capillaire.
2. Une seconde osazone, soluble, dans l'eau chaude, cristallisée en forme de pelote d'aiguilles qui, après quatre cristallisations, possède un point de fusion de 145 à 146° C. La teneur en azote est de 8.3%, ce qui correspond à un trihexose—théoriquement, 8.2% d'azote—et ce qui identifie le glucide avec l'amylotriase de Pringsheim (9).

Actinomyces microflavus

Le bouillon dans lequel a cultivé cet *Actinomyces* ne donne pas d'osazone à chaud, ce qui indique l'absence de glucose ou autres glucides en C₆. Par refroidissement de la préparation, il précipite une osazone cristallisée en paquets d'aiguilles jaunes. Après quatre recristallisations dans l'eau, elle a un point de fusion de 157 à 158° C. Sa teneur en azote est de 10.34% (théorie pour un sucre en C₁₂: N, 10.42%). Ceci nous permet d'identifier notre osazone avec la gentiobiosazone de Berlin (1).

Recherche de la phosphorylase

Nous avons vu, précédemment, que la culture du *Phylomonas destructans* (souche N° 1) sur l'amidon ne fournissait pas de sucrose, et qu'elle ne contenait pas d'invertase. Par la préparation des osazones, nous constatons que le maltose, le cellobiose, et le gentiobiose sont aussi absents. Le glucose produit dans l'hydrolyse de l'amidon par ce micro-organisme ne peut donc pas provenir de ces diholosides. Nous avons ainsi été conduits à la recherche de la phosphorylase, selon la méthode de Hanes (6), dans le bouillon de la culture, après passage au filtre à microbes.

Des aliquotes de 8 ml. sont additionnées de 1 ml. d'amidon à 5%, et de 1 ml. de tampon au phosphate de pH 7.4. La concentration finale du phosphate est de M/16. Le dosage du phosphore inorganique est fait au temps: 0 h., 1 h., et 19 h., sur des aliquotes de 15 ml. d'une dilution qui contient 1 ml. du mélange original étendu d'eau jusqu'à 100 ml.

TABLEAU II

DOSAGE DU P INORGANIQUE EN FONCTION DU TEMPS DANS LE CAS DU
Phylomonas destructans

Essais N°	Mgm. de phosphore inorganique		
	Après 0 h.	Après 1 h.	Après 19 h.
2 aliquotes pour chaque essai			
1	0.337	0.340	0.333
2	0.342	0.340	0.340

En examinant le Tableau II on remarque qu'il n'y a pas de diminution du phosphore inorganique, avec le temps. Il n'y a donc pas formation d'un phosphate de glucide, et par conséquent pas de phosphorylase dans cette préparation.

De ceci, nous pouvons conclure que le glucose, produit de l'hydrolyse de l'amidon par la *Phylomonas destructans*, serait dû à l'action d'une glucogène-amyase analogue à celle signalée par Bois et Chubb (2), dans la sève de bouleau.

Conclusions et Commentaires

Les travaux de Bois, Nadeau et Chubb (2, 3) ont les premiers démontré que l'hydrolyse enzymatique de l'amidon conduit à autre chose que du maltose. Ils ont mis en évidence la formation du sucrose et du cellobiose à partir de l'amidon. Ces glucides sont, au même titre que le maltose, (4- α -glucopyranoside) des diholosides; tandis que le cellobiose (4- β -glucopyranoside) justifie la présence des constituants α et β (Ohlsson (8)). Le sucrose (1- β -fructofuranoside) donne encore raison à Pringsheim (9) qui reconnaît l'existence d'un noyau furan dans l'amidon.

A notre tour, nous ajoutons un nouveau diholoside aux produits de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon, c'est le gentiobiose (6- β -glucopyranoside) et nous confirmons ainsi l'assertion de Myrbäck (7) qui veut qu'en plus des liaisons 1-4, l'amidon contienne la liaison 1-6. De plus, nous reconnaissons d'autres glucides résultants de cette hydrolyse enzymatique: l'amylotriase en C_{18} et le glucose.

L'amidon peut donc être attaqué par plusieurs enzymes, tout comme le sont les protéines. Ces amylases diffèrent les unes des autres, et nous les nommons d'après le glucide formé: sucrogène-amylase, cellobiogène-amylase, maltogène-amylase, glucogène-amylase, amylotriogène-amylase, gentiobiogène-amylase. On distinguait d'abord deux amylases (Sumner (11)): a) 1- α -amylase, ou dextrinogène-amylase qui produit lentement du maltose—le pouvoir réducteur n'augmente que lentement—tout en provoquant une disparition rapide de la coloration du substrat par l'iode, tandis que la rotation spécifique est élevée. La maltogène-amylase, la cellobiogène-amylase et la gentiobiogène-amylase possèdent ces caractères. b) La β -amylase, nommé aussi l'enzyme saccharifiante, produisait rapidement du maltose—le pouvoir réducteur s'élève rapidement,—la coloration du substrat par l'iode passe lentement du bleu au pourpre et au rouge, tandis que la rotation spécifique est faible. Or la sucrogène-amylase accompagnée de l'invertase produit le mélange sucrose et sucre interverti qui influe peu sur la rotation.

L'hydrolyse enzymatique de l'amidon ne donne pas uniquement des dextrines et du maltose; nous en avons un nouvel exemple avec les cultures de *Phytomonas destructans* et d'*Actinomyces microflavus*.

Quant à la glucogène-amylase, il faut la différencier de la phosphorylase. Tandis que cette dernière arrache le glucose de la molécule d'amidon avec l'aide de l'acide phosphorique, la glucogène-amylase coupe les ponts entre certaines molécules d'hexoses constituant l'amidon.

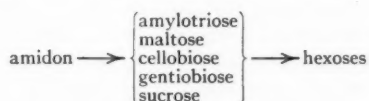
Ce dernier phénomène avait été constaté avec Chubb (2) dans la sève de bouleau; nous en donnons un second exemple avec le *Phytomonas destructans*. Cependant nous ne pouvons pas être trop catégorique sur ce point, il nous faudrait démontrer qu'il n'y a pas d'amylotriase pour hydrolyser en glucose l'amylotriase produit par l'action du *Phytomonas destructans*.

Les glucides en C_{18} les plus connus sont formés de trois hexoses, reliés entre eux par deux ponts différents, et leur hydrolyse donne naissance à un

diholoside en même temps qu'à un hexose. L'*amylotriose*, le moins étudié de tous, serait le seul constitué de trois glucoses retenus par des liaisons identiques: 1-4. Son hydrolyse devrait donner directement trois molécules de glucose; mais il ne nous a pas été possible d'établir ce fait.

Les travaux effectués sur les amylases permettent d'en dresser une liste qui pourrait rivaliser en importance avec celle des protéinases; ils laissent voir que la molécule d'amidon possède certaines analogies avec celles des protéines. Si la protéine peut s'hydrolyser en peptides qui à leur tour se simplifient en acides aminés, l'amidon s'hydrolyse en holosides (di- et tri-) qui ultérieurement donnent naissance aux hexoses.

Nous nous croyons justifiables de développer le schéma suivant:



Ce schéma indique la nécessité de trouver des sources d'amylases moins complexes que les fruits, les racines, ou d'autres tissus d'un être organisé. Il faudrait pouvoir traiter l'amidon séparément par chaque amylase.

Nos recherches pour trouver une source de sucrogène-amylase exempte d'invertase, ou de maltogène-amylase, n'ont pas été couronnées de succès. Cependant elles permettent d'expliquer le rendement partiel de la fermentation alcoolique de l'amidon. En effet, dans les dextrines résiduelles de l'hydrolyse qui précède la fermentation, nous pouvons placer le *gentiobiose* qui résiste à l'action des levures, tout comme à l'attaque des acides.

La détermination quantitative de l'amidon au moyen du pouvoir réducteur des produits d'hydrolyse se bute aussi contre le même *gentiobiose*.

Enfin l'étude de l'hydrolyse de l'amidon que nous poursuivons au moyen d'amylases de différentes origines peut laisser entrevoir une structure de l'amidon qui diffère de celle présentement acceptée. Il y aura lieu d'en aborder la discussion quand l'hydrolyse de chaque constituant: amylose et amylopectine, aura été faite.

Bibliographie

1. BERLIN, H. J. Am. Chem. Soc. 48 : 1107-1111. 1926.
2. BOIS, E. et CHUBB, W. O. Can. J. Research, B, 20 : 114-120. 1942.
3. BOIS, E. et NADEAU, A. Can. J. Research, B, 16 : 114-120. 1938.
4. BOIS, E. et SAVARY, J. Can. J. Research, B, 20 : 195-201. 1942.
5. BROWNE, C. A. et ZERBAN, F. W. Physical and chemical methods of sugar analysis; a practical and descriptive treatise for use in research, technical and control laboratories. 3rd ed. rewritten. J. Wiley & Sons, Inc., New York. 1941.
6. HANES, C. S. Proc. Roy. Soc. (London), B 129 : 174-208. 1940.
7. MYRBÄCK, K. and AHLBORG, K. Biochem. Z. 307 : 69-78. 1941.
8. OHLSSON, E. Z. physiol. chem. 189 : 17-63. 1930.
9. PRINGSHEIM, H. Chemistry of the saccharides. McGraw-Hill, New York. 1932.
10. SAVARY, J. Méthode de dosage des sucres réducteurs au spectrophotomètre. Can. Comm. on Sugar Analysis, 7th Annual Meeting. F-1-7. 1943.
11. SUMNER, J. B. and SOMERS, G. F. The chemistry and methods of enzymes. Academic Press, New York. 1943.

LA CRISTALLISATION DE L'AMYLOSE

PAR ELPHÈGE BOIS² ET GEORGES VALLIÈRES³

Sommaire

En procédant à 37° C., la purification de la partie glucidique de l'amidon, à poids moléculaire élevé, se réalise par dissolution dans les alcalis 0.5 *N*, puis dialyse contre l'eau distillée. La saturation de cette solution par le *n*-butanol précipite des aiguilles d'amylose groupées en hélices. Le complexe amylose-*n*-butanol de maïs et celui de pomme de terre ont la même forme cristalline.

Introduction

Schoch (11) a constaté que certains alcools supérieurs, comme le *n*-butanol, permettaient la précipitation à l'état semi-cristallin d'une partie de la solution d'amidon obtenue par chauffage dans l'autoclave à une pression de 18 à 20 lb., pendant trois heures. Dernièrement, Bear (1) reconnaît que cette combinaison du glucide (l'amylose cristallisée) diffère selon qu'elle se fait avec des alcools linéaires ou des alcools ramifiés. Rundle et ses collaborateurs (6-10) ont étudié les propriétés optiques et la diffraction aux Rayons X de cette fraction cristallisée ainsi que de sa combinaison avec l'iode; ils en ont montré la structure hélicoïdale.

Des travaux de Whistler et Hilbert (12) il est évident que la désagrégation des granules d'amidon favorise la purification du polyholoside. Kerr et Severson (2, p. 148; 3) ont cristallisé l'amylose extraite de l'amidon par l'eau aux températures comprises entre 70° à 125° C. Pigman (5) a modifié la méthode de Schoch tout en conservant la solubilisation de l'amidon avec l'aide de la chaleur, une température d'environ 100° C., pendant quelques heures.

Dans de semblables conditions, le danger de la dégradation du polyholoside nous paraissait exister. Ce sont des constatations faites au cours de la recherche d'un procédé moins énergique que nous voulons décrire. Il est admis par Meyer (4, p. 148) que l'action des alcalis, en absence d'oxygène, ne provoque pas la dégradation de la molécule d'amidon. De fortes concentrations de soude servent même dans la préparation des éthers (2, p. 214) et des esters (2, p. 192).

Partie expérimentale

L'amidon a été solubilisé dans les alcalis 0.5 *N*, à la température de la chambre et même de la glacière, pour des faibles concentrations en amidon, environ 1%. Ces solutions conservent cependant une opalescence assez forte qui rappelle celle d'une solution de savon.

¹ Manuscrit reçu le 21 mai 1945.

Contribution du Département de Biochimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, P.Q., à l'occasion de 25ième anniversaire de la fondation de l'Ecole supérieure de chimie.

² Professeur de biochimie.

³ Etudiant gradué (bourse Price).

Aux températures supérieures à 37° C., une suspension de 3 à 5% d'amidon dans la soude 0.5 *N* (bouillie auparavant pour chasser l'oxygène autant que possible) donne après quelques jours une solution transparente colorée en jaune-brun, avec un léger dépôt fortement minéralisé. La dialyse de semblables solutions contre l'eau distillée, aux températures de 6° à 25° C. est accompagnée de la formation d'un coagulum, on qualifie ce phénomène de rétrogradation. Mais à 37° C. les solutions se maintiennent transparentes et sont très facilement débarrassées des quelques particules solides par filtration sur papier. Le pH de ces solutions dialysées est 6.0.

Les produits résultant de l'action de l'alcali sur le glucose et les autres glucides inférieurs contenus dans l'amidon cru, et qui confèrent à la solution sa teinte jaune-brun, sont complètement éliminés au cours de la dialyse. Il en est de même du phosphore de l'amidon de pomme de terre et de la majeure partie (85% environ) des acides gras de l'amidon de maïs. Cette solution dialysée semble donc être constituée uniquement de la partie glucidique à poids moléculaire élevé. Nous n'avons pas déterminé l'azote.

Si l'on superpose une couche de *n*-butanol à ces solutions dialysées, toujours maintenue à 37° C.—sans agitation—l'alcool diffuse jusqu'à saturation et l'amylose cristallise en aiguilles groupées en hélices qui forment souvent des mâcles en croix et en étoiles, le tout se reconnaît au microscope à l'aide d'un grossissement de 900 fois. Ces cristaux d'amylose obtenus de l'amidon de pomme de terre sont suffisamment gros pour permettre leur séparation par filtration sur une plaque Jena G 4, et être lavés à fond avec de l'eau saturée d'alcool butylique. La liqueur est franchement claire.

Dans la préparation à partir d'amidon de maïs, la séparation de l'amylose s'effectue de préférence par centrifugation; les cristaux sont plus fins et la liqueur reste opalescente. Le rendement en amylose dans les deux cas n'est jamais inférieur à 20% de la matière sèche des solutions dialysées. La partie soluble contient encore une certaine quantité d'amylose, sa coloration bleue avec l'iode est très intense, la séparation n'est donc pas complète.

Nous faisons remarquer cependant que l'on obtient à partir de l'amidon de maïs une cristallisation d'amylose identique (formes et dimensions des cristaux, solution claire) à celle de l'amidon de pomme de terre, si le traitement par l'alcali à 37° C. est prolongé pendant une quinzaine de jours. Des essais nous permettent de croire que dans ce cas la saponification des acides gras de l'amidon de maïs est complète ainsi que leur élimination au cours de la dialyse contre l'eau distillée, l'opalescence est aussi disparue.

Tandis que la dialyse contre l'eau du robinet fait apparaître dans la solution d'amidon, à l'intérieur du dialyseur, un précipité mixte de phosphates et de savons insolubles qu'on identifie sans peine.

D'autres agents chimiques peuvent remplacer les alcalis (soude, potasse, ammoniac) dans la préparation de la solution d'amidon, et être éliminés ensuite par dialyse avant de procéder à la cristallisation de l'amylose; la solution saturée d'urée, la pyridine, l'hydrate de chloral, ont été essayés,

les résultats ne sont pas supérieurs. Ils sont analogues à ceux que l'on obtient quand, avant de saturer avec l'alcool butylique, on neutralise l'alcali par un acide au lieu de faire la dialyse.

La dissolution dans les alcalis, la dialyse et la cristallisation ont aussi été effectuées à 55° C. La première partie du procédé est plus rapide, mais la cristallisation est moins abondante, même quand elle est continuée à 37° C. pendant quelques jours.

Bibliographie

1. BEAR, R. S. J. Am. Chem. Soc. 66 : 2122-2123. 1944.
2. KERR, R. W. Chemistry and industry of starch. Academic Press Inc., New York. 1944.
3. KERR, R. W. et SEVERSON, G. M. J. Am. Chem. Soc. 65 : 193-198. 1943.
4. MEYER, K. H. Advances in colloid science. Interscience Publishers Inc., New York. 1942.
5. PIGMAN, W. W. J. Research Natl. Bur. Standards, 33 : 105-120. 1944.
6. RUNDLE, R. E. et BALDWIN, R. R. J. Am. Chem. Soc. 65 : 554-558. 1943.
7. RUNDLE, R. E. et EDWARDS, F. C. J. Am. Chem. Soc. 65 : 2200-2203. 1943.
8. RUNDLE, R. E. et FRENCH, D. J. Am. Chem. Soc. 65 : 558-561. 1943.
9. RUNDLE, R. E. et FRENCH, D. J. Am. Chem. Soc. 65 : 1707-1710. 1943.
10. RUNDLE, R. E., FOSTER, J. F., et BALDWIN, R. R. J. Am. Chem. Soc. 66 : 2116-2120. 1944.
11. SCHOCH, T. J. J. Am. Chem. Soc. 64 : 2954-2961. 1942.
12. WHISTLER, R. L. et HILBERT, G. E. J. Am. Chem. Soc. 66 : 1721-1722. 1944.

CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE L'AMMONIAC AVEC LE CHLORURE D'ARGENT¹

PAR C. OUELLET²

Sommaire

La vitesse de formation et de décomposition de $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$ a été mesurée à des températures comprises entre 0° et 57° C. Cette réaction s'effectue sans période d'incubation et présente les caractères d'un processus de diffusion. Le coefficient de température de la réaction de formation est négligeable. La valeur trouvée pour l'énergie d'activation apparente de la décomposition est $E = 10.6$ kcal. par mole, sensiblement égale à celle de la chaleur de réaction: $\Delta H = 11.1$ kcal. par mole. La coloration du sel par la lumière n'affecte pas la réaction. Le sel fondu ou cristallisé réagit très lentement.

Introduction

Les expériences décrites ici constituent le début d'une étude sur la cinétique de la formation et de la décomposition des ammoniacates, entreprise dans le but d'ajouter quelques données nouvelles au problème du mécanisme des réactions du type: $\text{Solide}_1 + \text{Gaz} \rightleftharpoons \text{Solide}_2$. On sait que l'ammoniac est absorbé rapidement par le chlorure d'argent avec formation d'ammoniacates, dont les conditions d'équilibre ont été étudiées en détail par Biltz et Stollenwerk (3). Cependant, il semble n'exister que des données qualitatives sur la cinétique de ces réactions, à l'exception de celles qui ont été publiées par Predvoditelev et Witt (7) sur la décomposition de l'ammoniacate de sulfate de cuivre.

Ces premiers essais ont été exécutés en présence d'un grand excès de chlorure d'argent, de façon à ce que seul le composé $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$ pût se former, à l'exception de $\text{AgCl} \cdot 3/2 \text{NH}_3$ et $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$.

Méthode expérimentale

Les réactions s'effectuaient à volume constant dans un ballon de 250 cm.³ relié à un manomètre à mercure sur lequel on pouvait suivre les variations de la pression de l'ammoniac. Le volume de l'ammoniac renfermé dans le ballon et les tubes de raccordement était de 300 cm.³ Ce ballon était relié à une pompe Hyvac et à la source d'ammoniac. L'appareil était en Pyrex et ne contenait aucun raccordement en caoutchouc; les robinets et rodages étaient lubrifiés au moyen de graisse Apiezon M. Le ballon à réaction était plongé dans un thermostat et la température maintenue constante à $\pm 0.1^\circ \text{C}$. près.

L'ammoniac, préparé par réaction de chlorure d'ammonium avec de l'hydrate de calcium en présence d'un excès de chaux anhydre, traversait lentement une colonne de chaux de 50 cm. et était conservé en présence de chaux dans un ballon de trois litres. Le chlorure d'argent était séché durant

¹ Manuscrit reçu le 2 juin 1945.

Contribution du Laboratoire de Chimie physique de l'Université Laval, Québec, P.Q., à l'occasion du 25ième anniversaire de la fondation de l'École supérieure de chimie.

² Professeur de Chimie physique.

une journée à 100° C. dans une étuve, parfois à l'abri de la lumière, puis introduit dans l'appareil et soumis à une évacuation de deux à trois heures à 80° C.

Résultats expérimentaux

Caractères généraux de la réaction

Un grand nombre d'expériences effectuées sur du chlorure d'argent granulé du commerce et sur du chlorure d'argent fraîchement précipité ont toutes donné des résultats semblables. La Fig. 1 fait voir, à titre d'exemple, un

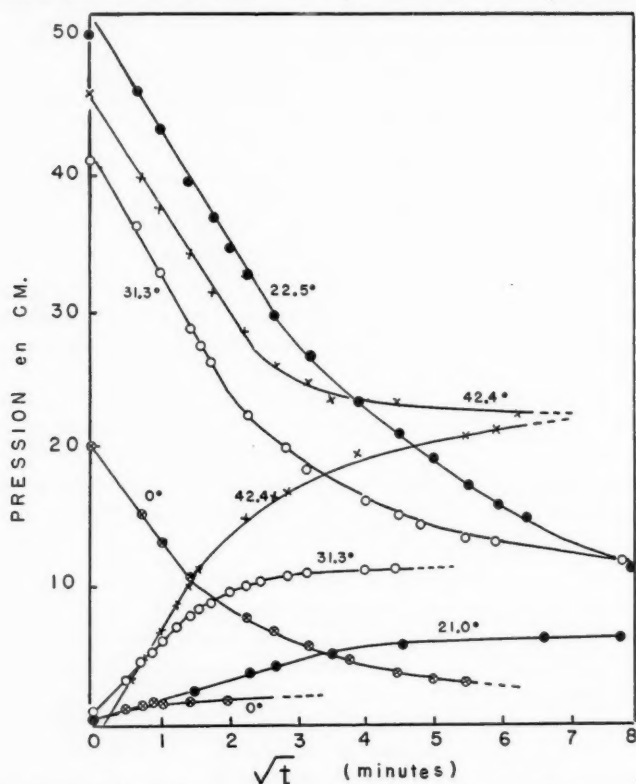
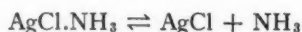


FIG. 1. Ensemble de courbes montrant les vitesses d'absorption et de dégagement de l'ammoniac par un chlorure d'argent granulé. A chaque température, on a une courbe descendante (absorption) et une courbe ascendante (dégagement).

ensemble de courbes obtenues avec du chlorure d'argent granulé du commerce et fortement noirci par la lumière. Ces expériences ont été faites à 0°, 21°, 22,5°, 31,3° et 42,4° C.; une paire de courbes obtenues à 57° C. n'est pas représentée, faute d'espace. On voit qu'à une même température les deux courbes tendent vers une même valeur de la pression finale. Cette pression d'équilibre correspond, dans chaque cas, à celle qui a été trouvée pour Biltz et Stollenwerk (3) pour le système:



Les courbes descendantes représentent l'absorption de l'ammoniac et les courbes ascendantes, le dégagement. Pour provoquer ce dégagement, on évacuait le système pendant quelques secondes. On mesurait ensuite le taux d'augmentation de la pression. Le volume et la température étant constants dans chaque cas, les quantités d'ammoniac absorbées ou dégagées sont proportionnelles aux variations Δp de la pression.

De l'examen de ces courbes ressortent les conclusions immédiates suivantes: a) la réaction ne présente pas de période d'incubation appréciable; b) durant les trois premiers quarts environ de la réaction, les quantités d'ammoniac absorbées ou dégagées sont proportionnelles aux racines carrées des temps comme l'indiquent les lignes droites; c) le parallélisme des parties droites des courbes d'absorption montre que la vitesse de celle-ci est sensiblement indépendante de la valeur absolue de la pression; d) ce même parallélisme montre que la vitesse de l'absorption ne varie pas de façon appréciable avec la température; e) la vitesse de dégagement, par contre, croît avec la température.

L'analyse des courbes montre que la réaction obéit dans sa première partie à une loi parabolique qui peut s'écrire, suivant qu'on considère la formation ou la décomposition de l'ammoniacate:

$$-\Delta p = k_1 \sqrt{t} \quad \text{ou} \quad \Delta p = k_2 \sqrt{t} \quad (1)$$

(formation) (décomposition)

L'analyse des parties des courbes incurvées sur le graphique $p-t$ a montré qu'on obtient des droites en portant $\log p$ contre t . Ainsi, quand la réaction approche de la pression d'équilibre p_∞ , la pression p au temps t est donnée dans tous les cas étudiés par l'équation:

$$-\log(p - p_\infty) = k_1' t \quad \text{ou} \quad -\log(p_\infty - p) = k_2' t \quad (2)$$

(formation) (décomposition)

Toutes les expériences décrites dans ce travail ont donné des courbes de cette même forme. Les équations (1) et (2) peuvent être considérées comme des solutions approchées de l'équation générale de la diffusion pour le cas où la concentration de la substance diffusante est nulle au début dans toute la masse du solide et reste ensuite constante à la surface. On en trouvera la discussion et de nombreux exemples dans le livre de Barrer (1).

TABLEAU I

CONSTANTES DE VITESSE DES RÉACTIONS DE FORMATION (k_1) ET DE DÉCOMPOSITION (k_2), CALCULÉES D'APRÈS $\Delta p = k\sqrt{t}$ (p EN CM., t EN MINUTES)

$t, ^\circ \text{C.}$	0	21	22.5	31.3	42.4	57.0
k_1	0.82	—	0.96	0.95	0.91	0.75
k_2	0.5	2.1	—	4.8	9.5	14.5

Les valeurs comparées de k_1 et k_2 à différentes températures, calculées d'après l'équation (1) avec Δp en centimètres et t en minutes, sont données au Tableau I. Leurs logarithmes sont portés, dans la Fig. 2, contre les inverses

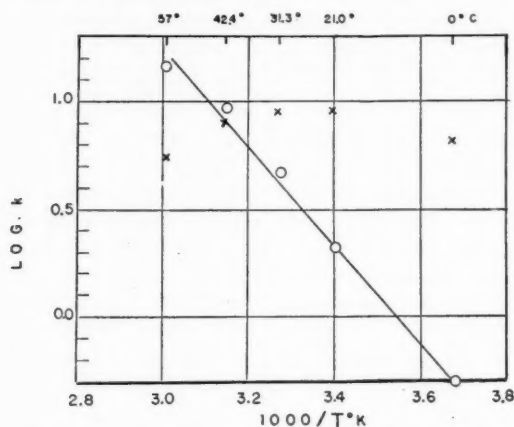


FIG. 2. Variation des constantes k en fonction de la température pour les réactions de formation (X) et de décomposition (O).

des températures absolues correspondantes. On voit que la réaction de décomposition est affectée d'un coefficient de température normal, qui correspond à une énergie d'activation apparente: $E = 10.6$ kcal. par mole. Par contre, la vitesse de formation est sensiblement constante et passe peut-être par un maximum au voisinage de 20°C .

Etude de facteurs divers

Dans toutes les expériences décrites ci-dessus, la quantité d'ammoniac absorbée ne représentait que de 4 à 10% de la quantité stœchiométrique correspondant à $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$. Si, une fois la pression d'équilibre atteinte, on ajoute encore de l'ammoniac, on obtient de nouveau une courbe de même allure que la précédente mais de pente plus faible, et dont la partie logarithmique s'allonge aux dépens de la partie parabolique. Par additions successives d'ammoniac, on constate que ce caractère logarithmique s'accroît à mesure que l'on s'approche de la saturation. Quelques expériences effectuées à 31.3°C . avec 0.7 g. de chlorure d'argent ont permis d'atteindre 70% de la saturation en une seule réaction et ont confirmé ces conclusions.

Un chlorure d'argent précipité à partir de nitrate d'argent et d'acide chlorhydrique, décanté cinq fois dans 400 cc. d'eau distillée et séché dans une étuve durant 50 h. à 100°C . et à l'obscurité, a donné des résultats en tous points comparables à ceux qui ont été décrits ci-dessus. A cause de la porosité et de la structure microcristalline de ces chlorures d'argent granulés, il a été jugé inutile pour le moment de rechercher une influence de la grosseur des granules sur la vitesse de la réaction.

Afin de voir si la coloration du sel par la lumière affectait la réaction, ce même chlorure d'argent précipité fut exposé à la lumière à l'air libre durant quelques heures, et agité fréquemment de façon à ce que la coloration ne restât pas superficielle. Replacé ensuite dans l'appareil, il a donné une courbe exactement superposable à celle qui avait été obtenue précédemment.

Le sel fondu ou cristallisé ne réagit que très lentement. Avec un échantillon de sel fondu couvrant d'une couche mince plus de la moitié de la surface du ballon de 250 cc. on n'a pu déceler à 21° C. aucune réaction au bout de plusieurs heures. Trois jours plus tard, la pression a baissé de 1 cm. en 17 h., peut-être par suite d'un commencement de cristallisation. A 21° C., avec 3.6 g. de petits cristaux d'environ 0.1 mm. obtenus par évaporation d'une solution ammoniacale de chlorure d'argent, on a obtenu les résultats suivants:

<i>t</i> en heures	0	0.5	1	2	18	39	44	60
<i>p</i> en cm.	36.2	34.3	34	32.6	27.0	24.0	23.6	23

Malgré sa lenteur, cette réaction a sensiblement la même allure que les réactions du chlorure d'argent granulé et est exempte de période d'incubation. L'étude quantitative de ces réactions lentes n'a pas encore été faite.

Conclusions

Les résultats obtenus jusqu'ici montrent que, dans les conditions où elle a été étudiée, la réaction de l'ammoniac avec le chlorure d'argent ne présente pas le caractère autocatalytique d'un grand nombre de réactions du type: $\text{Solide}_1 + \text{Gaz} \rightleftharpoons \text{Solide}_2$, par exemple la décomposition de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ étudiée par Predvoditelev et Witt (7) et celle de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ décrite par Colvin et Hume (4), Garner (6) et autres. L'absence de période d'incubation peut être attribuée à l'imperfection des cristaux ou à d'autres raisons. Par contre; la réaction offre plusieurs points de ressemblance avec certains processus de sorption dont la vitesse obéit aux lois de la diffusion, telle la sorption de gaz par des zéolithes, décrite par Tiselius (8) et Barrer (2). Ceci permet de croire que la réaction n'est pas limitée par la vitesse d'un processus de cristallisation.

Le coefficient de température de la décomposition correspond à une énergie d'activation apparente $E = 10.6$ kcal. par mole, valeur voisine de celle de la chaleur de réaction $\Delta H = 11.1$ kcal. par mole trouvée par Biltz et Stollenwerk (3). La coïncidence est encore meilleure si on soustrait de ΔH le terme $\Delta(pv)$, ce qui donne 10.5 kcal. par mole. Fischbeck et Schnaidt (5) citent plusieurs décompositions de solides dont les chaleurs d'activation sont égales aux chaleurs de réaction. Quelle que soit l'interprétation de cette coïncidence dans le cas qui nous intéresse, elle implique que la réaction inverse

est affectée d'une énergie d'activation nulle, ce qui a été constaté. Il semble donc que la vitesse de la réaction de formation soit contrôlée par un processus dans lequel l'ammoniac n'a pas à surmonter d'obstacles énergétiques appréciables.

Le caractère de diffusion de cette réaction et l'absence d'énergie d'activation apparente laissent croire que sa vitesse n'est pas limitée par celle des remaniements cristallins nécessaires, mais plutôt par la diffusion dans les fissures internes du cristal. L'extension de ces recherches à d'autres systèmes analogues et l'examen microscopique des cristaux en réaction permettront vraisemblablement de mieux comprendre le mécanisme de la réaction.

Bibliographie

1. BARRER, R. M. Diffusion in and through solids. Cambridge Univ. Press. 1941.
2. BARRER, R. M. et IBBITSON, D. A. Trans. Faraday Soc. 40 : 206-216. 1944.
3. BILTZ, W. et STOLLENWERK, W. Z. anorg. Chem. 114 : 174-202. 1920.
4. COLVIN, J. et HUME, J. Trans. Faraday Soc. 34 : 969-976. 1938.
5. FISCHBECK, K. et SCHNAIDT, K. Z. Elektrochem. 38 : 199-205. 1932.
6. GARNER, W. E. Trans. Faraday Soc. 34 : 940-946. 1938.
7. PREDVODITELEV, A. et WITT, A. Z. physik. Chem. 132, A : 47-54. 1928.
8. TISELIUS, A. Z. physik. Chem. 169, A : 425-458. 1934.

ANALYSE POLAROMÉTRIQUE DE L'OXYGÈNE DISSOUS AVEC UNE MICROÉLECTRODE DE PLATINE¹

PAR PAUL A. GIGUÈRE² ET LOUIS LAUZIER³

Résumé

Dans le dosage de l'oxygène dissous par la méthode polarographique il devient difficile de reproduire exactement les résultats lorsqu'on substitue une micro-électrode de platine, fixe ou tournante, à la cathode à gouttes de mercure. Cette difficulté est due à une modification progressive de la surface de la cathode causée par l'électro-réduction du mercure provenant de l'anode. Des tentatives pour remplacer l'anode de calomel par des métaux nobles n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Il est cependant possible, en prenant des dispositions appropriées, d'empêcher le mercure de se déposer à la cathode. En se basant sur ces conclusions on a pu mettre au point un appareil qui permet le dosage continu de l'oxygène dissous dans l'eau en circulation.

Introduction

Le présent travail a été entrepris dans le but d'adapter la méthode polarographique au dosage direct et continu de l'oxygène dans une eau courante. Lorsqu'il s'agit de déterminer une seule substance dans une solution où sa concentration varie avec le temps, l'analyse polarographique peut être employée pourvu que la courbe de réduction de cette substance présente un palier. Il suffit en effet d'appliquer à la cellule électrolytique une f.é.m. correspondant à un point sur le palier de la courbe courant-voltage. Cette technique, appelée quelquefois analyse polarométrique, a été employée d'abord par Müller et Baumberger (8) pour étudier la consommation de l'oxygène par les levures. Plus tard Manning (7) s'en est servi pour suivre les fluctuations dans la teneur en oxygène de l'eau d'un lac. Ces études avaient cependant été faites avec la cathode à gouttes de mercure et, par conséquent, avec des solutions au repos. Dans le cas de liquides en mouvement l'électrolyse avec une microcathode de platine paraissait offrir les meilleures chances de succès. Quelques auteurs (3) ont déjà réussi à reproduire des courbes courant-voltage et courant-oxygène avec une micro-électrode de platine tournante, à condition que la vitesse de rotation soit rigoureusement constante. A priori il semblait donc possible de renverser les conditions et de faire circuler l'eau à analyser autour de la microcathode fixe. Cependant, en dépit de toutes les précautions prises pour assurer un débit toujours identique et constant du courant d'eau, il fut impossible de reproduire les résultats d'une fois à l'autre. Aussi, afin de déterminer si cette difficulté était oui ou non inhérente à la microcathode de platine, une étude attentive de celle-ci fut d'abord faite, telle que décrite dans la première partie ci-après. Les conclusions de cette étude furent ensuite appliquées à

¹ Manuscrit reçu le 2 juin 1945.

Contribution du Laboratoire de Chimie physique de l'Université Laval, Québec, P.Q., à l'occasion du 25ième anniversaire de la fondation de l'Ecole supérieure de Chimie.

² Professeur de Chimie physique.

³ Chargé du cours d'Océanographie.

la construction d'un nouveau type de cellule pour l'analyse polarométrique de l'oxygène dissous. Les détails sur la construction et les caractéristiques de cette nouvelle cellule sont contenus dans la deuxième partie de cette communication.

Première partie

Etudes polarographiques avec la microcathode de platine

L'emploi de la méthode polarographique repose sur cette propriété de la cathode à gouttes de mercure de présenter une surface très unie et toujours identique à elle-même d'une analyse à l'autre. Toutefois Laitinen et Kolthoff (2, 5) ont montré que, si les produits de la réaction électrolytique demeurent en solution, comme c'est le cas pour la réduction de l'oxygène, on peut alors remplacer la cathode de mercure par une microélectrode faite de métal noble, argent, or, ou de préférence, platine. De telles électrodes ne sont cependant utilisables qu'en l'absence de tout ion métallique susceptible de se déposer sur la cathode au potentiel appliqué. Or les solutions électrolysées dans une cellule polarographique de Heyrovský contiennent toujours forcément des ions mercureux venant de l'anode. Ces ions, quoique présents en très faible concentration (produit de solubilité du calomel à 25° C. : 2×10^{-18} mole par litre) finiront par être réduits à la cathode de platine si on électrolyse la solution pendant assez longtemps.

Ainsi au cours de la réduction polarométrique de l'oxygène dissous à la cathode de platine, on constate que celle-ci se recouvre, après un temps suffisamment long, d'un dépôt gris de mercure métallique. Cet effet est d'importance secondaire avec la cathode à gouttes où il ne contribue qu'à augmenter légèrement le courant résiduel. Mais il n'est plus négligeable dans le cas de cathodes solides, comme le montrent les courbes de la Fig. 1 obtenues avec l'appareil à électrode tournante décrit dans une publication précédente (1). Ces mesures ont été effectuées à 25° C. \pm 0.02, dans une cellule de Heyrovský avec des solutions 0.5 N de chlorure de potassium dans de l'eau redistillée sur de la chaux afin d'éliminer toute trace de cuivre. Les points de la courbe A ont été obtenus en n'électrolysant la solution que pendant le temps minimum pour atteindre l'équilibre, soit deux minutes pour chaque lecture. Les mesures représentées par la courbe B, au contraire, ont été faites à intervalle d'environ 10 min. chacune, à partir des fortes concentrations en oxygène, et en appliquant constamment la f.é.m. de 1 v. On voit que le rapport: courant/oxygène augmente graduellement à mesure que la surface de la cathode s'altère. Déjà à partir du quatrième intervalle le dépôt gris devenait visible à l'œil nu. Enfin les points de la courbe C ont été pris comme ceux de B mais seulement après que la cellule polarographique eût fonctionné pendant un temps assez long (12 h.) pour recouvrir complètement de mercure la cathode. Il va sans dire que seule la courbe A peut être reproduite. De plus des essais variés ont conduit aux conclusions suivantes: le dépôt de mercure se fait, que la microélectrode soit fixe ou tournante, et aussi bien à un potentiel de 0.1 v., quoique plus lentement qu'à 1 v. Ce dernier point est en accord avec les résultats de Kolthoff et Miller (4). Tout

obstacle au transport des ions mercurieux en solution a naturellement pour effet de retarder la formation de dépôt sur la cathode. Ainsi on a trouvé que le mercure mettait de 10 à 15 fois plus de temps à apparaître sur le platine quand on remplaçait l'anode de la cellule de Heyrovský par une demi-pile

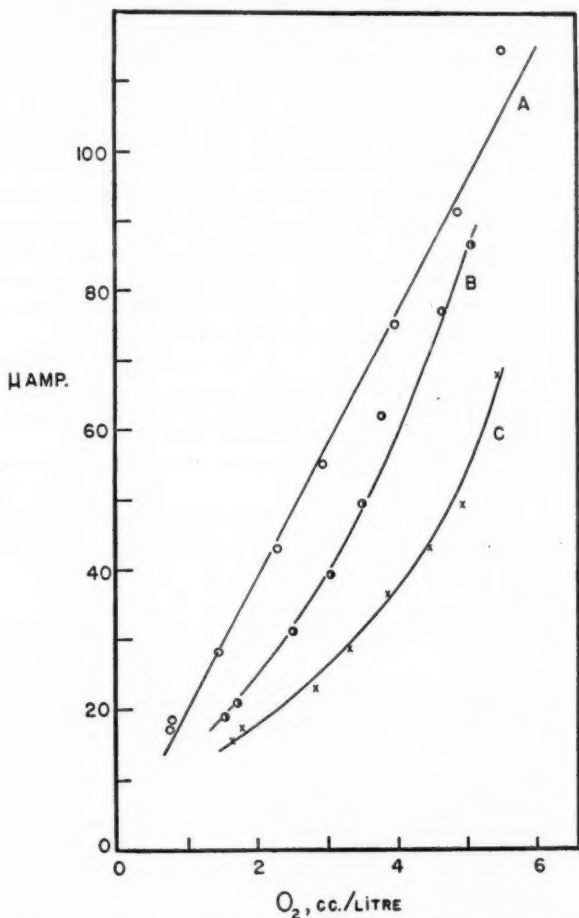


FIG. 1: Courbes courant-oxygène obtenues avec la microcathode de platine tournante à 1 v., pour l'électrolyse intermittente, A; continue, B; et après 12 h., C.

au calomel à joint rodé, du type de Leeds et Northrup. Une anode séparée, reliée au compartiment cathodique par un siphon d'agar, donne un résultat analogue.

Dans le but d'éliminer cette source d'erreur dans les analyses avec micro-électrodes de platine, divers types de cellules polarographiques ont été

essayées. Les caractéristiques de ces cellules sont énumérées dans le Tableau I avec le coefficient de température de quelques-unes d'entre elles. De façon générale les anodes de platine brillant ou platiné (surface 10 cm.²) rendent le courant de diffusion tellement instable que toute mesure devient impossible. A remarquer cependant que ces anodes se comportent normalement lorsqu'elles sont combinées avec la cathode à gouttes de mercure. Finalement le montage qui a permis d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles en prévenant toute altération de la surface de platine comprenait, comme anode, une demi-pile de calomel à joint rodé complètement entourée d'une grille de platine, faite de fil de 0.1 mm, à 21 mailles par cm. et plongeant dans la solution à analyser (cf. Fig. 3). Cette grille, maintenue à un potentiel de -0.2 v. par rapport à l'anode, agissait comme cathode auxiliaire. Lors d'un essai de ce dispositif on n'a pu observer aucune trace de mercure sur le platine de la cathode tournante, même après une électrolyse continue de 24 h. Il faut noter que cette grille ne s'est montrée d'aucune efficacité lorsque installée autour de la microélectrode tournante, sans doute à cause de l'agitation de la solution causée par cette dernière.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES DE DIVERSES CELLULES POLAROGRAPHIQUES DANS
LE DOSAGE DE L'OXYGÈNE DISSOUS

Cathode	Anode	Stabilité du courant limite	Potentiel appliqué, v.	Coefficient de température, % par degré C.
Gouttes de mercure	Mercur*	Equilibre immédiat	-0.35	1.6
Gouttes de mercure	Calomel†	Equilibre immédiat	-0.35	1.6
Gouttes de mercure	Platine brillant	Equilibre immédiat	-0.45	
Gouttes de mercure	Platine platiné	Equilibre immédiat	-0.68	
Platine fixe	Mercur*	Equilibre après 2 à 3 min.	-0.70	4 de 0° à 25° 5 de 25° à 50°
Platine fixe	Calomel†	Equilibre après 2 à 3 min.	-0.70	
Platine fixe	Chlorure d'argent	Equilibre après 5 min.	-0.51	
Platine fixe	Platine platiné	Très instable		
Platine tournante	Mercur*	Equilibre après 30 à 60 sec.	-1.00	3.6 de 0° à 25° 2.4 de 25° à 50°
Platine tournante	Calomel†	Equilibre après 30 à 60 sec.	-1.00	
Platine tournante	Platine brillant	Très instable	-1.00	
Platine tournante	Platine platiné	Très instable	-1.00	
Platine tournante	Calomel† et grille	Equilibre après 30 sec.	-1.00	
Argent	Platine platiné	Très instable		
Or	Platine platiné	Très instable		

* Cellule de Heyrovský.

† Demi-pile à joint rodé (Leeds et Northrup).

Deuxième partie

Dosage polarométrique de l'oxygène dans l'eau courante

Les recherches faites dans le passé sur l'analyse polarométrique avec électrodes solides n'ont pas toujours donné de résultats précis à cause de la

difficulté de reproduire exactement les conditions d'agitation des solutions. Après une brève revue de ces travaux il a semblé que le meilleur dispositif pour analyser une eau courante consistait à la faire circuler, sous pression rigoureusement constante, à travers une cellule électrolytique de construction appropriée. L'appareil suivant (Fig. 2) a donc été assemblé afin de déterminer l'effet de divers facteurs: température, salinité, débit, sur le courant de diffusion de l'oxygène dissous. Comme il fallait travailler en l'absence

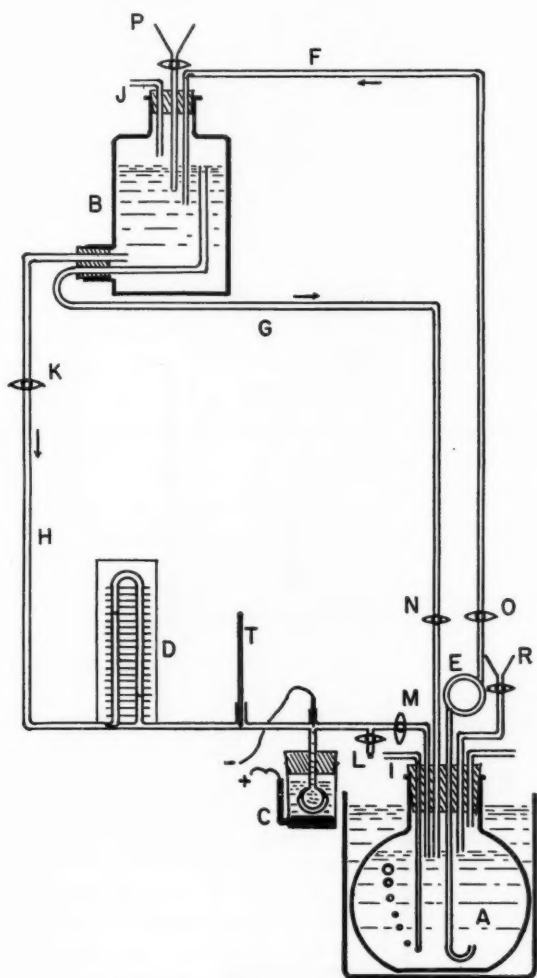


FIG. 2. Appareil employé pour étudier le dosage polarométrique de l'oxygène dissous dans l'eau en circulation.

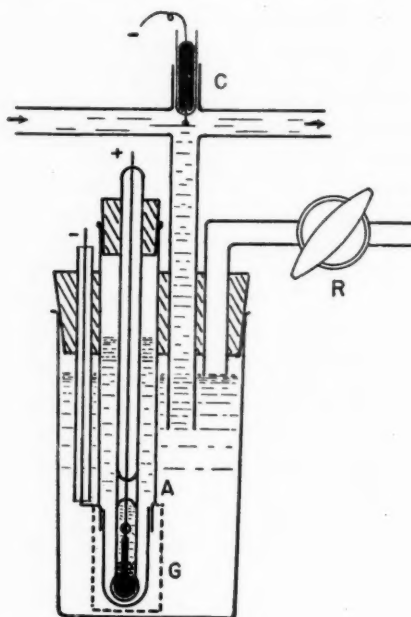


FIG. 3. Cellule polarométrique avec demi-pile au calomel A et grille G.

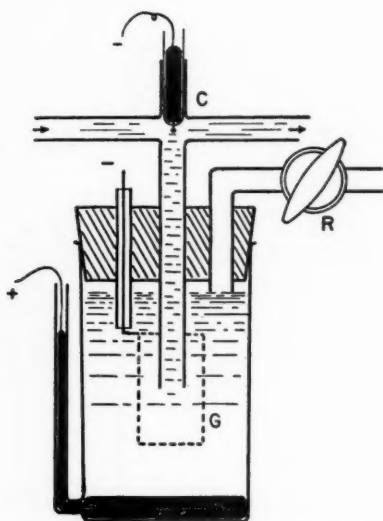


FIG. 4. Cellule polarométrique avec anode de mercure et grille de platine G.

de tout ion métallique, on a d'abord employé de l'eau distillée et un système à circulation fermée construit tout en verre. Dans la suite la méthode a été appliquée avec succès à l'analyse directe de l'eau du robinet après addition d'une quantité suffisante de sel.

Le ballon *A*, d'une capacité de 12 litres, et placé dans un thermostat, contenait la solution à analyser qui était remontée par la pompe centrifuge *E* jusqu'au flacon *B*. Ce dernier, situé à environ un mètre au-dessus de *A*, était muni d'un tube de trop-plein *G*, afin de maintenir le débit constant dans la canalisation où se trouvait la cellule *C*. La vitesse du courant d'eau en

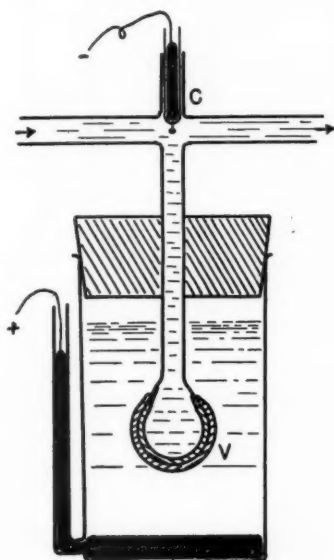


FIG. 5. Cellule polarométrique avec diaphragme de verre poreux *V* recouvert d'agar.

H pouvait être réglée par le robinet *K* et mesurée au moyen du tube de Pitot *D*. Un thermomètre *T* indiquait la température de l'eau immédiatement avant son passage dans la cellule électrolytique. Celle-ci était reliée à la canalisation pour des joints rodés interchangeable de façon à pouvoir être remplacée sans démonter tout l'ensemble. Les entonnoirs *P* et *R* servaient à introduire l'eau ou les solutions de chlorure de potassium. Pour faire varier la teneur en oxygène dissous, le tube *I* était mis en communication avec un cylindre d'oxygène ou d'azote sous pression. Au cours des mesures, des échantillons de la solution, pris en *L*, étaient analysés pour l'oxygène dissous au moyen du polarographe à gouttes de mercure. Une f.é.m. fixe de 1 v. était appliquée aux bornes de la cellule polarométrique et le courant limite était lu sur un galvanomètre sensible.

Une quinzaine de cellules polarographiques différentes furent essayées successivement, mais seulement les deux ou trois dernières donnèrent des résultats satisfaisants, à la suite des études décrites dans la première partie. Les premiers modèles employés montrèrent le même comportement caractéristique: le courant de diffusion décroissait continuellement, d'abord assez vite puis plus lentement, jusqu'à n'être plus qu'une très petite fraction de sa valeur initiale. Il est d'ailleurs remarquable que la courbe courant-voltage de ces cellules ne présentait pas de palier (cf. Courbe C, Fig. 6). Ces cellules différaient entre elles par la disposition de l'anode; la cathode consistait

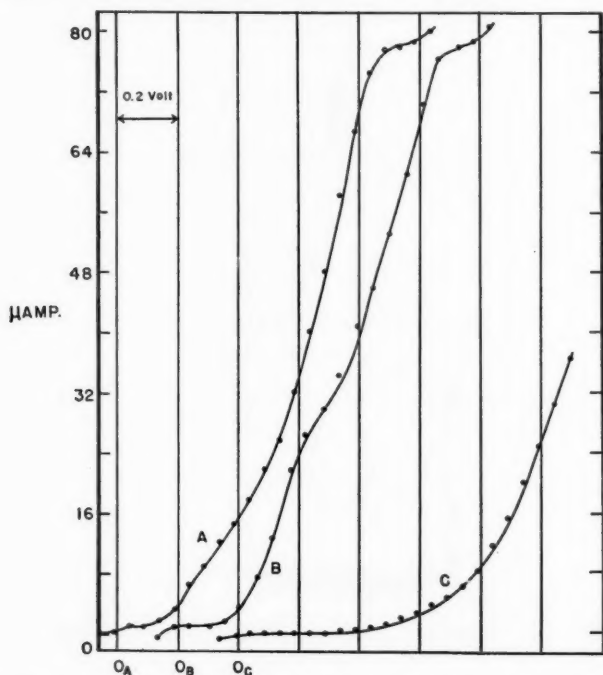


FIG. 6. Courbes courant-voltage des cellules A, B et C. Chaque division horizontale équivalent à 0.2 v.

ordinairement en un fil de platine fondu au chalumeau à oxygène de façon à former une petite sphère unie de 1 mm. diam., et soudé au bout d'un tube de verre contenant du mercure pour le contact électrique.

Cellule C

L'anode de cette cellule (Fig. 3) consistait en une demi-pile au calomel à joint rodé (Leeds et Northrup) entourée d'une grille de platine, telle que décrite plus haut, et montée dans un bécier communicant avec la canalisation d'eau. Ce montage présentait cependant un inconvénient: en effet les fluctuations de pression dans la circulation d'eau agissaient sur le joint rodé

de l'anode et faisaient varier la résistance de la cellule. C'est probablement ce qui explique que la courbe courant-oxygène de cette cellule ne soit pas exactement une droite, comme l'indique la Fig. 7. Le coefficient de température du courant limite fut mesuré entre 10° et 50° C. et trouvé égal à 3.0% par degré. L'effet de salinité de la solution analysée fut étudié, également avec cette cellule, et les résultats sont contenus dans la Fig. 8. On voit que

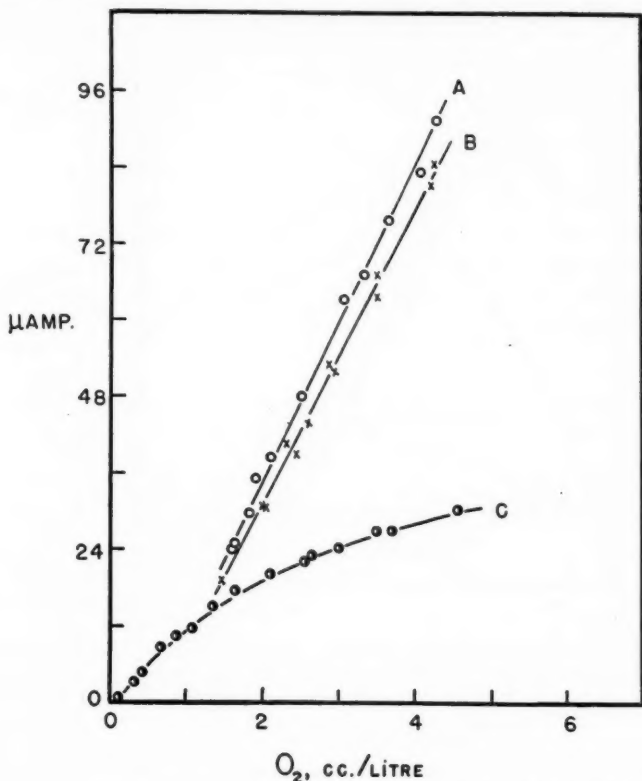


FIG. 7. Courbes courant-oxygène, à 1 v., pour les cellules A, B et C.

la précision de cette méthode diminue rapidement avec le contenu en électrolyte (Grundlösung) en sorte qu'elle ne saurait convenir au dosage de l'oxygène dans l'eau douce. Quant à la vitesse du courant d'eau, son influence est représentée par la courbe C de la Fig. 9.

Cellule B

Pour obvier à l'inconvénient présenté par le joint rodé, l'anode de la cellule B (Fig. 4) était constituée d'une sorte de cellule de Heyrovský, et la grille de platine destinée à arrêter les ions mercureux était disposée autour du tube

reliant le compartiment anodique à la canalisation d'eau. Le robinet *R* servait à changer périodiquement le contenu du b cher. Un tel arrangement présentait à la fois l'avantage d'une plus grande simplicité et d'une précision accrue des mesures, ainsi que la Fig. 7 permet de le constater. La courbe courant-voltage de cette cellule, comme d'ailleurs celle de la suivante (Fig. 6), présente un palier peu prononcé aux environs de 1 v. Le courant de diffusion

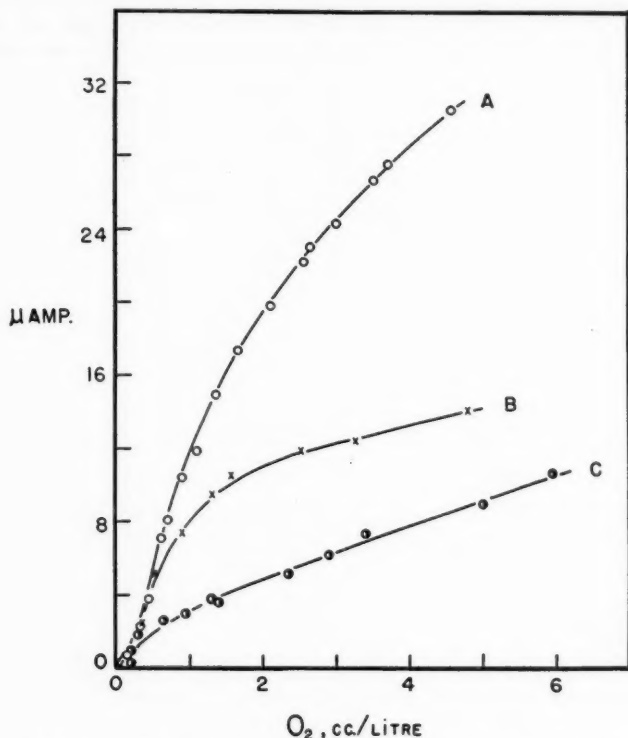


FIG. 8. Influence de la salinité sur l'intensité du courant limite. (Cellule C) A: solution de chlorure de potassium 0.5 N; B, 0.25 N; C, 0.1 N.

d  à l'oxygène augmente et avec la température (d'environ 3% par degré) et avec la vitesse du courant d'eau (Fig. 9).

Cellule A

Dans ce dernier modèle la grille cathodique a été remplacée par un diaphragme de verre fritté *V* (Fig. 5) recouvert à l'extérieur d'une couche d'agar, suivant l'idée originale de Lingane et Laitinen (6). Ce montage s'est révélé tout aussi effectif que les deux précédents pour empêcher la déposition du mercure sur la cathode. La précision, de même que les coefficients de température et de vitesse, étaient sensiblement les mêmes que pour la cellule *B*.

Comme résultat pratique de ce travail l'on peut conclure que l'analyse polarographique avec microélectrodes de platine ne peut être employée de façon continue pour le dosage de l'oxygène que si on prend des dispositions pour empêcher l'électro-réduction, à la cathode, des ions mercurieux provenant de l'anode. L'interposition d'une grille de platine maintenue à un potentiel de -0.2 v. par rapport à l'anode, suffit généralement à cet effet. Enfin le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau en circulation peut se faire directement par polarométrie avec une microélectrode de platine à 1 v.; la précision de

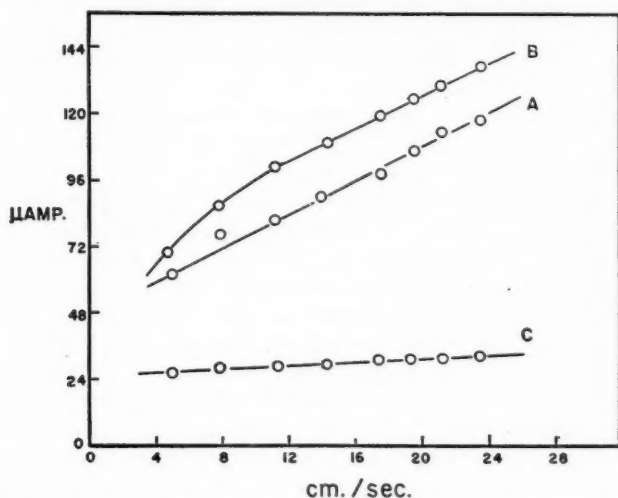


FIG. 9. Variation du courant de diffusion de l'oxygène en fonction de la vitesse du courant d'eau pour les cellules A, B et C.

la méthode limite cependant son emploi aux eaux contenant une quantité minimum de sel et d'oxygène.

Remerciements

Le Bureau de Direction de la Station Biologique du Saint-Laurent a accordé un généreux octroi à l'un des auteurs (L.L.) pour l'exécution de ce travail de recherche.

Bibliographie

1. GIGUÈRE, P. A. et LAUZIER, L. *Can. J. Research*, B, 23 : 76-83. 1945.
2. KOLTHOFF, I. M. et LAITINEN, H. A. *Science*, 92 : 152. 1940.
3. KOLTHOFF, I. M. et LINGANE, J. J. *Polarography*. Interscience Publishers, Inc., New York. 1941.
4. KOLTHOFF, I. M. et MILLER, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* 63 : 1013-1017. 1941.
5. LAITINEN, H. A. et KOLTHOFF, I. M. *J. Phys. Chem.* 45 : 1061-1079; 1079-1093. 1941.
6. LINGANE, J. J. et LAITINEN, H. A. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 11 : 504-505. 1939.
7. MANNING, W. M. *Ecology*. 21 : 509-512. 1940.
8. MÜLLER, O. H. et BAUMBERGER, J. P. *Cold Spring Harbour Symposia Quant. Biol.* 7 : 195. 1939.

LA SYNTHÈSE DES ACIDES α -AMINÉS PAR LA DÉGRADATION DE HOFMANN DES AMIDES¹

PAR ROGER GAUDRY²

Résumé

La méthode de Hofmann pour la dégradation des amides peut servir à la préparation d'acides α -aminés. L'acide α -cyano- β -phénylpropionique fut transformé en monoamide de l'acide benzylmalonique par l'acide sulfurique concentré. L'amide fut traitée par l'hypobromite de potassium en présence d'hydroxide de potassium, et la *dl*-phénylalanine fut obtenue avec un rendement de 75% à partir de l'amide. Un essai de synthèse de la *dl*-tyrosine par la même méthode fut infructueux.

Introduction

Plusieurs méthodes générales de synthèse d'acides α -aminés ont pour but d'introduire un groupement α -amino sur un acide ou un dérivé d'acide convenablement choisi (6). Parmi les méthodes de synthèses des amines primaires, il en est une, la dégradation de Hofmann d'une amide au moyen d'hypochlorite ou d'hypobromite alcalin, qui ne semble pas avoir été utilisée pour la synthèse d'acides α -aminés, bien qu'un acide β -aminé, la β -alanine, puisse être convenablement préparé par dégradation de la succinimide (3) ou de la succinamide (7). Nous avons tenté d'appliquer la dégradation de Hofmann à la synthèse d'acides α -aminés à partir de la monoamide d'un acide malonique substitué.

Nous avons pensé que la meilleure méthode de préparation d'une telle amide consisterait à condenser une aldéhyde avec l'acide cyanoacétique, réduire la double liaison ainsi formée par l'amalgame de sodium, et transformer le groupement nitrile en groupement amide par l'acide sulfurique concentré.

Pour faire l'essai de la méthode, nous avons voulu faire la synthèse de la phénylalanine et de la tyrosine, deux acides aminés peu solubles et faciles à séparer d'une grande quantité de dérivés de métaux alcalins provenant de la dégradation de Hofmann.

Pour synthétiser la phénylalanine, nous avons condensé la benzaldéhyde avec l'acide cyanoacétique (5) et réduit l'acide α -cyano- β -phénylacrylique obtenu en acide α -cyano- β -phénylpropionique selon la méthode de Baker et Lapworth (1), transformé le groupement nitrile en amide au moyen de l'acide sulfurique concentré, et appliqué la dégradation de Hofmann (hypobromite de potassium et hydroxyde de potassium) à la monoamide de l'acide benzylmalonique. Nous avons alors isolé la *dl*-phénylalanine avec un rendement de 75% à partir de l'amide pure, et nous l'avons identifiée sous forme de

¹ Manuscrit reçu le 21 mai 1945.

Contribution du Département de Biochimie de la Faculté de Médecine, Université Laval, Québec, P.Q., à l'occasion du 25ième anniversaire de la fondation de l'Ecole supérieure de chimie.

² Professeur agrégé de Biochimie.

phényl carbamate, dérivé obtenu en condensant la phénylalanine avec l'isocyanate de phényle en milieu alcalin.

Pour essayer de synthétiser la tyrosine, nous avons condensé l'anisaldéhyde avec l'acide cyanoacétique (2), et réduit l'acide α -cyano- β -*p*-méthoxyphénylacrylique obtenu en acide α -cyano- β -*p*-méthoxyphénylpropionique au moyen de l'amalgame de sodium. Il ne fut pas possible de transformer le nitrile en amide au moyen de l'acide sulfurique concentré. En effet, lorsqu'on dissout le nitrile dans l'acide sulfurique concentré et que, après avoir laissé reposer une nuit à température de la chambre, on verse la solution sur de la glace, pour précipiter l'amide, on obtient un produit totalement soluble dans l'eau. Dans un acide sulfurique plus dilué, le nitrile ne se dissout pas. Nous avons d'ailleurs rencontré la même difficulté en tentant de transformer le nitrile α -chloro- β -*p*-méthoxyphénylpropionique en amide (4). Il semble que la présence du groupement "*p*-méthoxy" facilite à tel point l'introduction d'un groupement sulfonique sur l'anneau aromatique qu'il y ait, même à froid, formation d'un dérivé sulfoné très soluble dans l'eau.

Nous avons cependant réussi à préparer la monoamide de l'acide anisylmalonique à partir du nitrile en traitant celui-ci par le peroxyde d'hydrogène à 30% en milieu alcalin. Mais le rendement en monoamide de l'acide anisylmalonique n'est que de 8%. La dégradation de Hofmann fut alors appliquée à 2 décigrammes d'amide; le produit obtenu fut traité par l'acide chlorhydrique concentré et l'acide acétique glacial pour hydrolyser le groupement "méthoxy" en groupement "hydroxy", mais il ne fut pas possible d'isoler de tyrosine de la faible quantité de produits de réaction, ni même de la caractériser qualitativement.

Pour essayer de contourner ces difficultés, nous avons transformé l'acide α -cyano- β -*p*-méthoxyphénylpropionique en chlorure d'acide au moyen de chlorure de thionyle, et obtenu l'amide α -cyano- β -*p*-méthoxyphénylpropionique, en traitant le chlorure d'acide par un excès d'ammoniaque. Mais le rendement en anisylcyanoacétamide fut trop faible pour nous permettre d'appliquer à cette substance la dégradation de Hofmann.

Nous nous proposons d'appliquer cette méthode à la synthèse d'autres acides aminés naturels, afin de savoir si elle est d'intérêt général.

Partie expérimentale

Monoamide de l'acide benzylmalonique

A 10 g. d'acide α -cyano- β -phénylpropionique, P.F. 100° C. *, furent ajoutés 30 cc. d'acide sulfurique concentré et la solution fut laissée au repos pendant une nuit à la température de la chambre. Elle fut alors versée sur 100 g. de glace concassée. Après fusion complète de la glace, le précipité blanc fut filtré et recristallisé de l'eau chaude, P.F. 140° C. Rendement: 4.6 g., 41.7%. Trouvé (Kjeldahl): N, 7.08%. $C_{10}H_{11}O_3N$ exige N, 7.25%.

* Les points de fusion ne sont pas corrigés.

dl-Phénylalanine

A une solution de 5.6 g. d'hydroxyde de potassium dans 50 cc. d'eau distillée, et refroidie dans un bain de glace et de sel, fut ajouté goutte à goutte 1 cc. de brome, en agitant constamment, puis, après dissolution complète du brome, 3.8 g. de monoamide de l'acide benzylmalonique. L'amide se dissout aussitôt. La solution fut alors chauffée lentement jusqu'à ébullition et maintenue bouillante pendant environ 10 min. Après refroidissement, de l'acide perchlorique à 70% fut versé goutte à goutte dans la solution, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, après quoi quelques gouttes d'hydroxyde de potassium à 10% furent ajoutées, pour neutraliser un excès possible d'acide perchlorique. Le précipité de perchlorate de potassium fut filtré, la solution fut concentrée à petit volume, refroidie, filtrée de nouveau et évaporée à sec dans le vide. Le résidu fut dissous dans le minimum possible d'eau distillée, et la solution fut traitée par l'ammoniaque concentré goutte à goutte jusqu'à neutralisation. Après une nuit à la glacière, la *dl*-phénylalanine précipitée fut filtrée et recristallisée dans le minimum possible d'eau. Rendement, 2.42 g., 75%. L'acide aminé fut identifié sous forme d'acide *dl*- α -(β -phényluréido)- β -phénylpropionique, dérivé obtenu en condensant la *dl*-phénylalanine avec l'isocyanate de phényle en milieu alcalin, acidifiant, et recristallisant le précipité avec l'alcool éthylique dilué. P.F. 168° C.

*Acide α -cyano- β -*p*-méthoxyphénylpropionique*

A 45 g. d'acide α -cyano- β -*p*-méthoxyphénylacrylique, P.F. 227° C., en suspension dans 500 cc. d'eau glacée furent ajoutés petit à petit 503.5 g. d'amalgame de sodium à 2.1%, en agitant fortement après chaque addition d'amalgame. Après avoir séparé le mercure par décantation, la solution fut filtrée des particules en suspension, et acidifiée avec l'acide chlorhydrique concentré. La couche huileuse qui s'était formée d'abord était partiellement solidifiée après un repos de 15 jours à la glacière. Les cristaux furent filtrés et recristallisés avec du benzène. P.F. 84° C. Rendement: 12.8 g., 28.1%. Trouvé (Kjeldahl): N, 6.90%. $C_{11}H_{11}O_3N$ exige N, 6.83%.

Monoamide de l'acide anisylmalonique

A une solution de 1.2 g. d'hydroxyde de sodium dans 50 cc. d'eau furent ajoutés successivement 5 g. d'acide α -cyano- β -*p*-méthoxyphénylpropionique et 12 g. de peroxyde d'hydrogène à 30%. Le mélange fut maintenu de 40° à 45°, avec agitation mécanique continue, pendant cinq heures, refroidi par addition d'un peu de glace, puis acidifié par addition goutte à goutte de 3 cc. d'acide chlorhydrique concentré. La suspension fut extraite à l'éther, ce qui permit de débarrasser le précipité blanc d'une grande quantité de substance huileuse. Le précipité fut recristallisé de l'eau chaude. P.F. 139° C. Rendement: 0.48 g., 8.8%. Trouvé (micro-Kjeldahl): N, 6.25%. $C_{11}H_{13}O_4N$ exige N, 6.27%. A 0.22 g. de l'amide furent ajoutés l'hypobromite de potassium et l'hydroxyde de potassium de la façon que nous venons de décrire pour la préparation de la *dl*-phénylalanine. Mais le résidu,

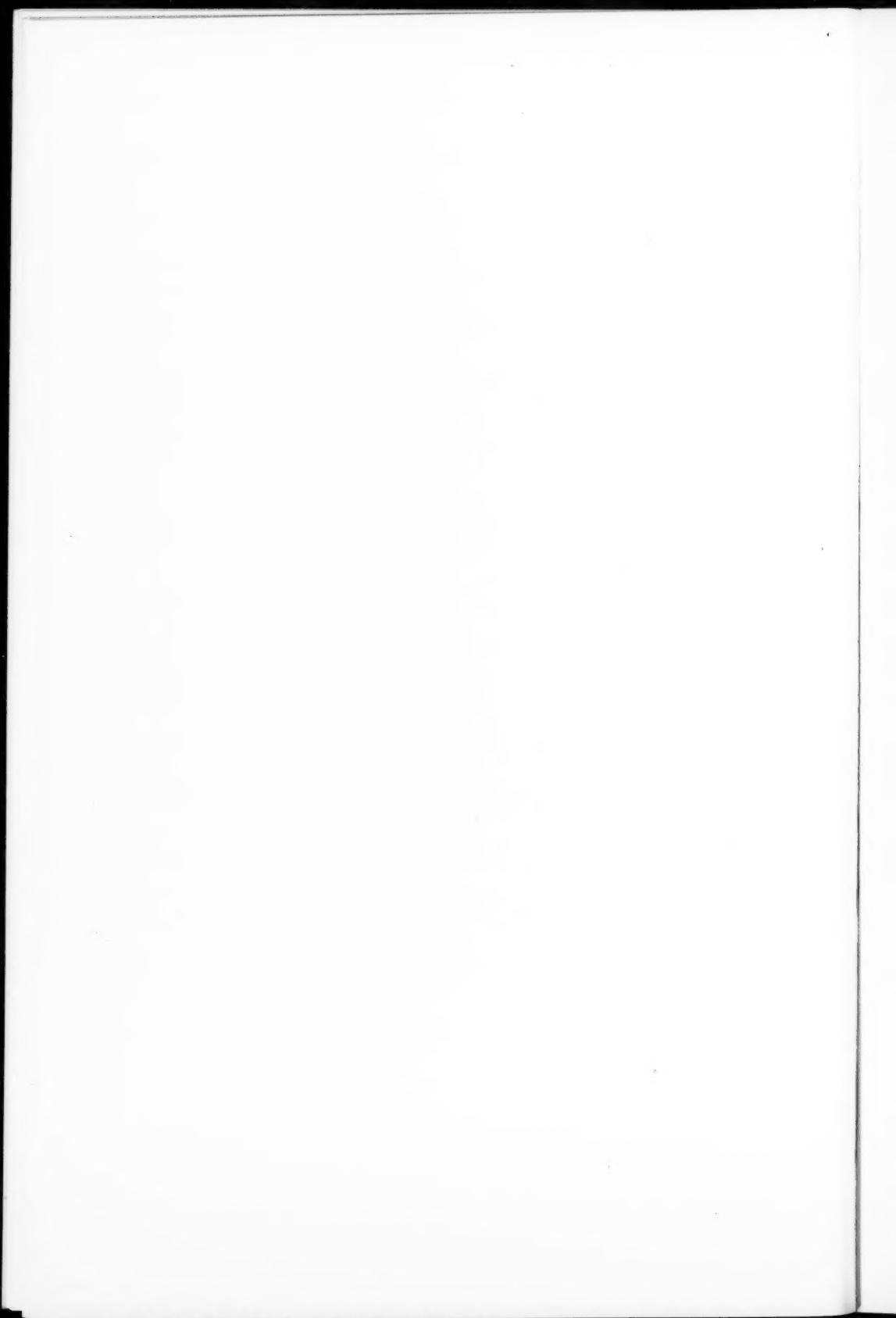
après hydrolyse dans un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'acide acétique glacial, ne donna même pas de réaction qualitative de la tyrosine (réaction de Piria négative).

α -Cyano- β -p-méthoxyphénylpropionamide

A 1 g. d'acide α -cyano- β -p-méthoxyphénylpropionique fut ajouté 1 cc. de chlorure de thionyle, et le mélange fut chauffé à reflux sur le bain-marie bouillant pendant trois heures. Après refroidissement, le liquide jaune fut versé goutte à goutte dans 25 cc. d'ammoniaque concentré refroidi dans un bain de glace, et le tout fut laissé à la glacière pendant plusieurs jours, jusqu'à solidification du précipité. Celui-ci fut filtré, dissout dans un peu d'eau bouillante et décoloré au noir animal. Par refroidissement, de belles aiguilles blanches, laineuses, se séparèrent. P.F. 166° C. Rendement: 0.066 g., 6.5%. Trouvé (micro-Kjeldahl): N, 13.50%. $C_{11}H_{12}O_2N_2$ exige N, 13.72%.

Bibliographie

1. BAKER, W. and LAPWORTH, A. J. Chem. Soc. 125 : 2333-2338. 1924.
2. CLARKE, C. H. and FRANCIS, F. Ber. 44 : 273-276. 1911.
3. CLARKE, H. T. and BEHR, L. D. Org. Syntheses, Coll. Vol. II : 19. 1943.
4. GAUDRY, R. Can. J. Research, B, 23 : 88-90. 1945.
5. LAPWORTH, A. and BAKER, W. Org. Syntheses, Coll. Vol. I : 181. 1941.
6. SCHMIDT, C. L. A. The chemistry of the amino acids and proteins. C. C. Thomas, Springfield, Ill. 1938.
7. WEIDEL, H. and ROITHNER, E. Monatsh. 17 : 172-190. 1896.



CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

Notes on the Preparation of Copy

General:—Manuscripts should be typewritten, double spaced, and the original and at least one extra copy submitted. Style, arrangement, spelling, and abbreviations should conform to the usage of this Journal. Names of all simple compounds, rather than their formulae, should be used in the text. Greek letters or unusual signs should be written plainly or explained by marginal notes. Superscripts and subscripts must be legible and carefully placed. Manuscripts should be carefully checked before being submitted, to reduce the need for changes after the type has been set. All pages, whether text, figures, or tables, should be numbered.

Abstract:—An abstract of not more than about 200 words, indicating the scope of the work and the principal findings, is required.

Illustrations

(i) **Line Drawings:**—Drawings should be carefully made with India ink on white drawing paper, blue tracing linen, or co-ordinate paper ruled in blue only. Paper ruled in green, yellow, or red should not be used. The principal co-ordinate lines should be ruled in India ink and all lines should be of sufficient thickness to reproduce well. Lettering and numerals should be of such size that they will not be less than one millimetre in height when reproduced in a cut three inches wide. If means for neat lettering are not available, lettering should be indicated in pencil only. All experimental points should be carefully drawn with instruments. Illustrations need not be more than two or three times the size of the desired reproduction, but the ratio of height to width should conform with that of the type page. The original drawings and one set of small but clear photographic copies are to be submitted.

(ii) **Photographs:**—Prints should be made on glossy paper, with strong contrasts; they should be trimmed to remove all extraneous material so that essential features only are shown. Photographs should be submitted in duplicate; if they are to be reproduced in groups, one set should be so arranged and mounted on cardboard with rubber cement; the duplicate set should be unmounted.

(iii) **General:**—The author's name, title of paper, and figure number should be written on the back of each illustration. Captions should not be written on the illustrations, but typed on a separate page of the manuscript. All figures (including each figure of the plates) should be numbered consecutively from 1 up (arabic numerals). Reference to each figure should be made in the text.

Tables:—Titles should be given for all tables, which should be numbered in Roman numerals. Column heads should be brief and textual matter in tables confined to a minimum. Reference to each table should be made in the text.

References should be listed alphabetically by authors' names, numbered in that order, and placed at the end of the paper. The form of literature citation should be that used in this Journal and titles of papers should not be given. All citations should be checked with the original articles. Each citation should be referred to in the text by means of the key number.

The *Canadian Journal of Research* conforms in general with the practice outlined in the *Canadian Government Editorial Style Manual*, published by the Department of Public Printing and Stationery, Ottawa.

Reprints

Fifty reprints of each paper are supplied free. Additional reprints, if required, will be supplied according to a prescribed schedule of charges.



